BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER · PAUL JACOBSON †

PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

ELFTER BAND

ISOCYCLISCHE REIHE

MONO- UND POLYSULFINSÄUREN, OXY- UND OXO-SULFINSÄUREN, SULFINSÄUREN DER CARBONSÄUREN, MONO- UND POLYSULFONSÄUREN, OXY- UND OXO-SULFONSÄUREN, SULFONSÄUREN DER CARBONSÄUREN UND DER SULFINSÄUREN. SELENIN- UND SELENONSÄUREN



BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1928

Mitarbeiter:

GREGOR BRILLANT
GEORG COHN
GUSTAV HAAS
FRITZ HÖHN
KONRAD ILBERG
KORNELIA LORIA
ELISABETH MATERNE
KARL OTT
OTTO SACHTLEBEN
MARIE STOJANOVÁ

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

V. Sulfinsäuren.

VI. Sulfonsäuren.

B. Disulfonsäuren.

C. Trisulfonsäuren.

D. Tetrasulfonsäuren.

E. Oxy-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
Crells Annalen	Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrtheit. Haushaltungskunst und Manufakturen von LORENZ CRELL	
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	48, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. Berlin (1920)	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut
ac.	= alicyclisch
äther.	= ätherisch
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
ar.	= aromatisch
asymm.	= asymmetrisch
Atm.	= Atmosphäre
B.	= Bildung
bezw.	= beziehungsweise
D	= Dichte
D_4^{16}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
Einw.	= Einwirkung
F	= Schmelzpunkt
gem.-	= geminus-
inakt.	= inaktiv
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
lin.-ang.	= linear-angular
L.-R.-Bezf.	= Bezifferung der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER[1])
L.-R.-Name	= Systematischer Name der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER[2])
m-	= meta-
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms-	= meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
%	= Prozent
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
s.	= siehe
S.	= Seite
sek.	= sekundär
s. o.	= siehe oben
Spl.	= Supplement
Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
stdg.	= stündig
s. u.	= siehe unten
symm.	= symmetrisch
Syst. No.	= System-Nummer[3])
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.-	= vicinal-
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wässerig
Zers.	= Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 4.
[2]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 11.
[3]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

ZWEITE ABTEILUNG.

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

V. Sulfinsäuren.

A. Monosulfinsäuren.

1. Monosulfinsäure $C_nH_{2n-2}O_2S$.

1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-sulfinsäure-(2), Camphan-sulfinsäure-(2) $C_{10}H_{18}O_2S$, s. nebenst. Formel. *B.* Bei der Einw. von SO_2 auf die aus Bornylchlorid und Magnesium (mit C_2H_5Br angeätzt) in Äther entstehende Magnesiumverbindung (BORSCHE, LANGE, *B.* **39**, 2348). Abscheidung in Form des Natriumsalzes: HOUBEN, DOESCHER, *B.* **39**, 3503. — Wasserhaltige (?) Nadeln (aus dem Natriumsalz in Wasser mit H_2SO_4). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 64° (H., D.). Wird an der Luft ölig und erstarrt nach dem Übergießen mit Wasser allmählich wieder (H., D.). Sehr zersetzlich (H., D.). Durch Einw. von $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ entsteht neben anderen Produkten Camphan (H., D.). Durch Oxydation des Kaliumsalzes mit wäßr. $KMnO_4$ entsteht „Camphanhydratsulfonsäure" (s. u.) (B., L.). Bei der Einw. von Brom und verd. Kalilauge entsteht das Bromid der Camphan-sulfonsäure-(2) (S. 24) (B., L.). Liefert mit Methyljodid und Natriumäthylat Methyl-bornyl-sulfon (Bd. VI, S. 91), mit Benzochinon 2-[2.5-Dioxy-phenylsulfon]-camphan (Bd. VI, S. 1091) (B., L.). — $NaC_{10}H_{17}O_2S$. Nädelchen (aus der wäßr. Lösung in Natronlauge beim Abkühlen) (B., L.). — $NaC_{10}H_{17}O_2S + 11$ oder $12H_2O$. Blätter (aus Wasser). Wird im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei (H., D.).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH\cdot SO_2H \\ \quad\;\; | \qquad C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH-\!\!-\!\!-CH_2 \end{array}$$

„Camphanhydratsulfonsäure" $C_{10}H_{20}O_4S$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Oxydation des camphansulfinsauren Kaliums mit $KMnO_4$ (BORSCHE, LANGE, *B.* **39**, 2353) sowie durch Verseifung des Camphan-sulfonsäure-(2)-bromids (S. 24) mit Kalilauge (B., L.). — $KC_{10}H_{19}O_4S$. Schuppen bezw. Nadeln (aus Alkohol). Verliert selbst bei 150° nur wenig Wasser.

„Camphanhydratsulfonsäurechlorid" $C_{10}H_{19}O_3ClS$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der „Camphanhydratsulfonsäure" und PCl_5 in Ligroin (B., L., *B.* **39**, 2355). — Krystalle. F: ca. 95°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Braunfärbung. Gibt mit Sn und HCl die Verbindung $(C_{10}H_{18}O_3S)_x$ (s. u.).

Verbindung $(C_{10}H_{18}O_3S)_x$. *B.* Durch Behandeln von „Camphanhydratsulfonsäurechlorid" mit Sn und HCl (B., L., *B.* **39**, 2355). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 163°. Unlöslich in Wasser und verd. Kalilauge. — Bei längerem Kochen mit verd. Kalilauge wird „Camphanhydratsulfonsäure" zurückgebildet.

2. Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-6}O_2S$.

1. Benzolsulfinsäure $C_6H_6O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2H$.

Bildung.

Man leitet SO_2 in mit $AlCl_3$ versetztes Benzol und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Salzsäure (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 14, 442; SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 754). Man bringt die Reaktion zweckmäßig durch Einleiten von etwas trocknem Chlorwasserstoff in Gang (KNOLL & Co., D. R. P. 171789; *C.* **1906** II, 469; KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3318). Man leitet SO_2 über $AlCl_3$, behandelt das dabei entstehende ölige Produkt $AlCl_3 + SO_2$ mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure (ADRIANOWSKI, Ж. **11**, 119). Das saure Magnesiumsalz (S. 6) entsteht neben Diphenylsulfoxyd (Bd. VI, S. 300) beim Einleiten von SO_2 in eine äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid; man zerlegt das Salz durch Salzsäure (ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2153). Benzolsulfinsäure entsteht auch durch Einw. von Sulfurylchlorid auf Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (B. ODDO, *R. A. L.* [5] **14** I, 171; *G.* **35** II, 138). Aus Benzolsulfonsäurechlorid in absol. Äther durch Natriumamalgam (R. OTTO, *A.* **141**, 366). Aus Benzolsulfonsäurechlorid und Zinkstaub in Alkohol (SCHILLER, R. OTTO, *B.* **9**, 1585) oder in Gegenwart von Wasser (R. OTTO, *B.* **26**, 2051). Aus Benzolsulfonsäurechlorid und Zinkdiäthyl in Äther in einer CO_2-Atmosphäre (KALLE, *A.* **119**, 156). Aus Benzolsulfonsäurechlorid durch eine Lösung von Thiophenol in Kalilauge (R. OTTO, *B.* **24**, 714). Aus Benzolsulfonsäurechlorid beim Erhitzen mit Bleithiophenolat in Benzol im geschlossenen Rohr bei 120° (SCHI., R. OTTO, *B.* **9**, 1636). Beim Erwärmen von Benzolsulfonsäurechlorid in Äther mit der Natriumverbindung des Camphocarbonsäuremethylesters (Bd. X, S. 644) auf dem Wasserbade, neben 2 stereoisomeren Chlorcamphocarbonsäuremethylestern (Bd. X, S. 647) (BRÜHL, *B.* **35**, 4114). Aus Benzolsulfhydroxamsäure (S. 51) durch Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (PILOTY, *B.* **29**, 1564; vgl. RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 355). Aus N.N-Dibenzolsulfonyl-hydroxylamin (S. 52) durch wäßr. Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur (KOENIGS, *B.* **11**, 617; ANGELI, ANGELICO, SCURTI, *R. A. L.* [5] **11** I, 560; *G.* **33** II, 309). Aus Benzolsulfonsäurephenylhydrazid $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2067) durch Erwärmen mit Natronlauge (ESCALES, *B.* **18**, 896). Beim Eintragen von 1 At.-Gew. Natrium in die heiße Xylollösung von 1 Mol.-Gew. Diphenylsulfon (Bd. VI, S. 300), neben Diphenyl (KRAFFT, VORSTERS, *B.* **26**, 2821). Aus Äthylen-bis-phenylsulfon (Bd. VI, S. 302) in Wasser bei der Reduktion mit Natriumamalgam unter gelindem Erwärmen, neben Äthylalkohol (R. OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 176). Aus Äthylen-bis-phenylsulfon beim Kochen mit verd. Kalilauge oder Barytwasser neben β-Phenylsulfon-äthylalkohol (R. OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 185, 208). Aus [β-Oxy-isopropyl]-phenyl-sulfon (Bd. VI, S. 302) in Wasser bei der Reduktion mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade, neben Propylalkohol (R. OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 288). Aus Acetonylphenylsulfon (Bd. VI, S. 307) in Alkohol durch Reduktion mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur, neben Isopropylalkohol (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 411). Aus Äthylphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge, neben anderen Produkten (R. OTTO, RÖSSING, *B.* **20**, 190). Aus Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) beim Kochen mit alkoh. Kali, neben Thiophenol (SCHI., R. OTTO, *B.* **9**, 1637). Aus Diphenyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 324) in siedender alkoh. Lösung durch Zinkstaub, neben Thiophenol (PAULY, R. OTTO, *B.* **10**, 2183). Aus Diphenyldisulfoxyd in warmer alkoh. Lösung durch Einleiten von H_2S, neben Thiophenol (R. OTTO, RÖ., *B.* **20**, 2090). Aus Diphenyldisulfoxyd beim Erwärmen mit Kalilauge, neben Diphenyldisulfid (R. OTTO, RÖ., *B.* **19**, 1236). Aus Diphenyldisulfoxyd bei gelindem Erwärmen einer alkoh. Lösung mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Thiophenol, neben Diphenyldisulfid; mit Zinkthiophenolat erfolgt diese Umsetzung schon in der Kälte (PAULY, R. OTTO, *B.* **10**, 2184; **11**, 2071). Aus Äthylen-bis-phenyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 325) beim Erhitzen mit Zink und Alkohol im geschlossenen Rohr bei 110°, neben anderen Produkten (R. OTTO, RÖ., *B.* **20**, 2086). Aus Äthylen-bis-phenyldisulfoxyd beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade oder beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 110°, neben anderen Produkten (R. OTTO, RÖ., *B.* **20**, 2081, 2085). Aus Äthylen-bis-phenyldisulfoxyd und Äthylendimercaptan in warmer alkoh. Lösung, neben Diäthylentetrasulfid (Syst. No. 3008) (R. OTTO, RÖ., *B.* **20**, 2084). Aus Benzoldiazoniumsulfat in schwefelsaurer Lösung durch Sättigen mit SO_2 und Eintragen von Kupferpulver unter Kühlung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1139, 1140; BAYER & Co., D. R. P. 95830, 100702; *C.* **1898** I, 813; **1899** I, 765). Man gibt zu einer Benzoldiazoniumchloridlösung Natriumdisulfitlösung und eine alkoh. Lösung von SO_2 bei 0—5° und versetzt dann mit einer konz. wäßr. Kupfersulfatlösung (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 130119; *C.* **1902** I, 959).

Darstellung.

Man leitet in ein Gemisch von 400 g Benzol und 200 g $AlCl_3$ etwa 5 g trocknen Chlorwasserstoff und darauf etwa 126 g trocknes SO_2 ein. Man gießt nach 12-stdg. Stehen auf Eis, gibt eine Lösung von 260 g NaOH in 1 l Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis alle gelben Teilchen verschwunden sind; darauf destilliert man das überschüssige Benzol mit Wasserdampf ab, sättigt mit CO_2 und filtriert; die Lösung wird so weit eingedampft, daß in der Kälte auf Zusatz von Salzsäure die Benzolsulfinsäure ausfällt (KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3318; vgl. KNOLL & Co., D. R. P. 171789; *C.* **1906** II, 469). Man erhitzt 40 ccm Wasser zum Sieden, fügt 10 g Zinkstaub hinzu und läßt nach Entfernung der Flamme 10 g Benzolsulfonsäurechlorid zutropfen; man erwärmt noch einige Minuten über kleiner Flamme, filtriert nach dem Erkalten den aus benzolsulfinsaurem Zink und Zinkstaub bestehenden Niederschlag ab; den mit Wasser gewaschenen Niederschlag erwärmt man etwa 10 Minuten mit einer Lösung von 10 g entwässerter Soda in 50 ccm Wasser bis fast zum Sieden, filtriert und dampft das Filtrat auf etwa die Hälfte seines Volumens ein, läßt erkalten und fällt die Benzolsulfinsäure durch verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers [Leipzig 1914], S. 269). Man gibt zu einer Lösung von 50 g Benzolsulfonsäurechlorid in 150 ccm Äther 50 g Zinkstaub und 1—2 ccm Wasser und kocht 1—2 Stdn., bis die Masse breiartig und grauweiß wird; das ausgeschiedene Zinksalz wird nach dem Waschen mit Wasser durch Soda (30 g Soda und 150 ccm Wasser) in das Natriumsalz übergeführt (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1151 Anm.). Man diazotiert 10 g Anilin, gelöst in 20 g konz. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser, mit einer Lösung von 8 g $NaNO_2$ in 40 ccm Wasser, fügt ein erkaltetes Gemisch von 40 g konz. Schwefelsäure und 30 g Wasser hinzu und leitet unter Eiskühlung SO_2 ein, bis eine Gewichtszunahme von 20—25 g eingetreten ist; die klare Lösung versetzt man mit Kupferpaste (GATTERMANN, *B.* **32**, 1140; BAYER & Co., D. R. P. 95830, 100702; *C.* **1898** I, 813; **1899** I, 765). Isolierung der Benzolsulfinsäure als Ferrisalz: THOMAS, *Soc.* **95**, 343.

Physikalische Eigenschaften.

Prismen (aus Wasser). F: 83—84° (R. OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 177); zersetzt sich oberhalb 100°; leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther (KALLE, *A.* **119**, 158), Benzol (BRÜHL, *B.* **35**, 4114), schwer in kaltem Wasser (K.), unlöslich in Petroläther (BR.). Elektrische Leitfähigkeit: LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 463. $FeCl_3$ erzeugt einen orangegelben Niederschlag (PILOTY, *B.* **29**, 1563 Anm.).

Chemisches Verhalten.

Trockne Benzolsulfinsäure zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei Ausschluß von Luft, spontan unter Bildung von Benzolsulfonsäure (S. 26) und Diphenyldisulfoxyd [1]) (Bd. VI, S. 324); die Umwandlung wird im Verlauf einiger Wochen fast vollständig (PAULY, R. OTTO, *B.* **10**, 2182; *B.* **11**, 2070). Die Umwandlung von Benzolsulfinsäure in Benzolsulfonsäure und Diphenyldisulfoxyd wird durch die Gegenwart von Chlorwasserstoff beschleunigt (PA., R. OTTO, *B.* **10**, 2182), durch die Anwesenheit von Wasser verlangsamt und wird in Gegenwart verhältnismäßig großer Wassermengen minimal (PA., R. OTTO, *B.* **10**, 2182). Dagegen wird Benzolsulfinsäure leicht beim schnellen Eindampfen ihrer wäßr. Lösung (PA., R. OTTO, *B.* **9**, 1640) oder beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° (R. OTTO, *A.* **145**, 317) in Benzolsulfonsäure und Diphenyldisulfoxyd übergeführt. Diese Verbindungen entstehen auch aus dem Natriumsalz der Benzolsulfinsäure beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid (PA., R. OTTO, *B.* **9**, 1640). Benzolsulfinsäure gibt in Eisessig mit feingepulvertem Kaliumpermanganat in der Kälte Diphenyldisulfon (Bd. VI, S. 325) (HILDITCH, *Soc.* **93**, 1526). Liefert bei gelindem Erwärmen mit mäßig konz. Salpetersäure Benzolsulfonsäure und Nitrobenzolsulfonsäure (R. OTTO, OSTROP, *A.* **141**, 370; vgl. LIMPRICHT, *A.* **177**, 62); mit rauchender Salpetersäure oder beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung entstehen Tribenzolsulfonylaminoxyd (S. 49), Nitrobenzol und H_2SO_4 (KOENIGS, *B.* **11**, 1588; vgl. R. OTTO, OSTROP, *A.* **141**, 370). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. salpetriger Säure auf 2 Mol.-Gew. benzolsulfinsaures Natrium in wäßr. Lösung wird N.N-Dibenzolsulfonyl-hydroxylamin (S. 52) gebildet (KOENIGS, *B.* **11**, 616). Übergießt man Benzolsulfinsäure mit Wasser und leitet unter gelindem Erwärmen Chlor ein, so entsteht Benzolsulfonsäurechlorid (R. OTTO, *A.* **145**, 323). Beim Einleiten von Chlor in die ammoniakalische Lösung von Benzolsulfinsäure entsteht Benzolsulfamid (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 122567; *C.* **1901** II, 447). Benzolsulfinsäure wird in wäßr. Suspension durch Brom in Benzolsulfon-

[1]) Die von HINSBERG (*B.* **41**, 2836, 4294) als Disulfoxyde der Formel: R·SO·SO·R angesehenen und daher in Bd. I und Bd. VI dieses Handbuchs eingeordneten Verbindungen werden neuerdings von SMILES, GIBSON, *Soc.* **125** [1924], 176; MILLER, SMILES, *Soc.* **127** [1925], 224 und GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47** [1925], 851 der ursprünglichen Formulierung von OTTO (*B.* **15**, 121) gemäß als Thiosulfonsäureester $R\cdot SO_2\cdot SR$ aufgefaßt.

säurebromid übergeführt (R. OTTO, OSTROP, *A.* **141**, 372). Benzolsulfinsaures Natrium gibt in Wasser mit einer alkoh. Jodlösung Benzolsulfonsäurejodid (R. OTTO, TROEGER, *B.* **24**, 485). Bei der Reduktion von benzolsulfinsauren Salzen mit Zink + Salzsäure erhält man Thiophenol bezw. Diphenyldisulfid (SCHILLER, R. OTTO, *B.* **9**, 1588, 1590; R. OTTO, *B.* **10**, 940; vgl. KALLE, *A.* **119**, 163). Beim Einleiten von H_2S in eine 60° warme verd. alkoh. Lösung von Benzolsulfinsäure entstehen Diphenyldisulfid und Schwefel; beim Einleiten von H_2S in eine mäßig warme konz. alkoh. Lösung entsteht Diphenyltetrasulfid (Bd. VI, S. 325) (R. OTTO, *J. pr.* [2] **37**, 208). Benzolsulfinsaures Natrium liefert beim Erwärmen seiner wäßr. Lösung mit gefälltem Schwefel das Natriumsalz der Benzolthiosulfonsäure (S. 81) (SPRING, *B.* **7**, 1158; R. OTTO, *B.* **15**, 127). Bei der Einw. von S_2Cl_2 auf benzolsulfinsaures Natrium in CCl_4 unter Kühlung entsteht Dibenzolsulfonyldisulfid $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2S_2$ (S. 82) (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 114). Beim Behandeln von benzolsulfinsaurem Natrium in CCl_4 mit SCl_2 unter Kühlung wird Dibenzolsulfonylsulfid $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2S$ (S. 82) gebildet (TR., HO., *J. pr.* [2] **60**, 124). Trockne Benzolsulfinsäure gibt mit überschüssigem reinem Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur Benzolsulfinsäurechlorid (S. 7) (HILDITCH, SMILES, *B.* **41**, 4114). Benzolsulfinsaures Natrium liefert mit PCl_3 Diphenyldisulfid (R. OTTO, RÖSSING, *B.* **24**, 3883). Bei der Einw. von PCl_5 auf Benzolsulfinsäure entsteht Benzolsulfonsäurechlorid (R. OTTO, *A.* **141**, 374). Benzolsulfinsäure gibt beim Erwärmen mit Mercurichlorid in wäßr.-alkoh. Lösung unter Entwicklung von SO_2 Phenylquecksilberchlorid $C_6H_5 \cdot HgCl$ (Syst. No. 2347) (PETERS, *B.* **38**, 2570). Trocknes benzolsulfinsaures Kalium liefert beim Erhitzen mit etwas mehr als dem gleichen Mol.-Gew. KOH auf 250—300° Benzol und Kaliumsulfit (R. OTTO, *A.* **145**, 322).

Benzolsulfinsaures Natrium gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° Methylphenylsulfon (Bd. VI, S. 297) (MICHAEL, PALMER, *Am.* **6**, 255). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Methylenchlorid in Alkohol läßt sich Chlormethyl-phenyl-sulfon (Bd. VI, S. 304) erhalten (R. OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 527), in analoger Weise entsteht mit Methylenbromid Brommethyl-phenyl-sulfon (Bd. VI, S. 304) (R. OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 542). Beim Erhitzen von benzolsulfinsaurem Natrium mit Methylenjodid in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht Jodmethyl-phenyl-sulfon (Bd. VI, S. 304), beim Erhitzen auf 180° Methylphenylsulfon (MICH., PAL., *Am.* **6**, 253, 254). Benzolsulfinsaures Natrium liefert beim Erhitzen mit 1.1.1-Trichlor-äthan und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 130—140° in geringer Menge Äthylen-bis-phenylsulfon (Bd. VI, S. 302) neben Benzolsulfonsäure und anderen Produkten (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 1693; R. OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 521). Äthylen-bis-phenylsulfon entsteht auch beim Erwärmen von benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol mit 1.1.2-Trichlor-äthan (R. OTTO, *B.* **27**, 3055) oder mit Äthylenbromid (R. OTTO, *B.* **13**, 1280; *J. pr.* [2] **30**, 174). Benzolsulfinsaures Natrium liefert beim Kochen mit Propylbromid in Alkohol Propylphenylsulfon (Bd. VI, S. 298) (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 998). Kocht man 2 Mol.-Gew. benzolsulfinsaures Natrium mit 1 Mol.-Gew. Propylenbromid in Alkohol unter jeweiligem Neutralisieren der Reaktionsflüssigkeit mit alkoh. Kali, so bildet sich Propylen-bis-phenylsulfon (Bd. VI, S. 302) (R. OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 286). Nach analogem Verfahren erhält man mit $\alpha.\beta.\gamma$-Tribrom-propan $\alpha.\beta.\gamma$-Tris-phenylsulfon-propan (Bd. VI, S. 304), die Verbindung $C_{15}H_{16}O_4S_2$ (S. 6) und Benzolsulfonsäure (R. OTTO, *A.* **283**, 202). Kocht man das durch Anlagerung von HCl an Camphen entstehende Produkt mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol, so bildet sich „α-Phenylsulfondihydrocamphen" $C_{16}H_{22}O_2S$ (Bd. VI, S. 299) (POSNER, *B.* **38**, 654). Benzolsulfinsäure liefert beim Erwärmen mit Pikrylchlorid in alkoh. Lösung Phenyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-sulfon (Bd. VI, S. 345) (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1151). Benzolsulfinsaures Natrium liefert bei der Einw. von Benzylchlorid in wäßr.-alkoh. Lösung Phenylbenzylsulfon (Bd. VI, S. 455) (KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1349; R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 1696). Beim Kochen von 3 Mol.-Gew. benzolsulfinsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid und Alkohol entstehen Phenylbenzylsulfon, Benzolsulfonsäure und andere Produkte (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 1695; R. OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 523). Erhitzt man eine konz.-wäßr. Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium und methylschwefelsaurem Kalium längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 120—130°, so entsteht Methylphenylsulfon (R. OTTO, ARTMANN, *A.* **284**, 301). Benzolsulfinsäure liefert mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der Wärme den Benzolsulfinsäureäthylester (S. 6) (R. OTTO, RÖSSING, *B.* **18**, 2506). Benzolsulfinsäure liefert beim Erhitzen mit Äthylmercaptan und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° Äthylphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) und Diäthyldisulfid (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 3136). Beim Erwärmen von Benzolsulfinsäure mit Phenol auf dem Wasserbade entsteht 4-Oxy-diphenylsulfid (Bd. VI, S. 859), neben Benzolsulfonsäure (HINSBERG, *B.* **26**, 109; Höchster Farbw., *D. R. P.* 147634; *C.* **1904** I, 130). Aus 1 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure und 3 Mol.-Gew. Thiophenol bilden sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100—110° 2 Mol.-Gew. Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) (SCHILLER, R. OTTO, *B.* **9**, 1589). Kocht man eine alkoh. Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium mit [$\beta.\gamma$-Dibrom-propyl]-phenyl-sulfon (Bd. VI, S. 298), so bildet sich eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4S_2$ (S. 6), neben Benzolsulfonsäure und wenig $\alpha.\beta.\gamma$-Tris-phenylsulfon-propan (Bd. VI, S. 304) (R. OTTO,

A. **283**, 195). Benzolsulfinsaures Salz gibt bei mehrtägigem Kochen mit [β.γ-Dibrom-propyl]-β-naphthyl-sulfon (Bd. VI, S. 658) und Alkohol unter zeitweiser Neutralisierung der Reaktionsflüssigkeit durch Alkalien β-[Phenylsulfon]-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan (Bd. VI, S. 659) (TROEGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 498). Gibt man zu der kalten wäßr. Lösung von 2—3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure und 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin allmählich Kaliumdichromatlösung, so bildet sich das Phenyl-[2.3- oder 3.4-dioxy-phenyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 164° (Bd. VI, S. 1108) (HINSBERG, HIMMELSCHEIN, *B.* **29**, 2025). Beim Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure mit 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin auf dem Wasserbad entsteht das Phenyl-[2.3- oder 3.4-dioxy-phenyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 153° (Bd. VI, S. 1108) (HINS., *B.* **36**, 112). Behandelt man ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure und 1 Mol.-Gew. Hydrochinon in Wasser mit Kaliumdichromat, so entsteht Phenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-sulfon (Bd. VI, S. 1091) (HINS., HIM., *B.* **29**, 2025). Dieselbe Verbindung wird neben Diphenyldisulfoxyd beim Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure mit 4 Mol.-Gew. Hydrochinon auf dem Wasserbade erhalten (HINS., *B.* **36**, 112). Benzylsulfinsaures Natrium liefert beim Kochen mit Chloraceton in Alkohol Acetonyl-phenyl-sulfon (Bd. VI, S. 307) (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 403), beim Erwärmen mit α.α'-Dichlor-aceton in Benzol auf dem Wasserbade α.α'-Bis-phenylsulfon-aceton (Bd. VI, S. 308) (R. OTTO, TROEGER, *B.* **25**, 3423). α.α'-Bis-phenylsulfon-aceton entsteht neben Benzolsulfonsäure aus benzolsulfinsaurem Natrium auch beim Erwärmen mit α.α.α'.α'-Tetrachlor-acetonhydrat in verd. Alkohol (R. OTTO, *B.* **22**, 1967). Benzolsulfinsäure liefert in Chloroform bei tropfenweisem Zufügen einer Benzollösung von Benzochinon-(1.2) das Phenyl-[2.3- oder 3.4-dioxy-phenyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 153° (Bd. VI, S. 1108) (JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 31). Liefert mit der gleichmolekularen Menge Benzochinon-(1.4) in wäßr. Lösung Phenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-sulfon (Bd. VI, S. 1091) (HINS., *B.* **27**, 3259). Beim Eindampfen der mit Natronlauge [nicht mit Kalilauge (R. OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 344 Anm.)] neutralisierten Lösungen äquimolekularer Mengen von Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure entsteht Phenylsulfonessigsäure (Bd. VI, S. 314) (GABRIEL, *B.* **14**, 834). Benzolsulfinsaures Natrium gibt beim Erhitzen mit Chloressigsäureamid und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade Phenylsulfonessigsäureamid (Bd. VI, S. 315), unter gleichen Bedingungen mit Chloressigsäurenitril Phenylsulfon-essigsäurenitril (Bd. VI, S. 316) (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 205, 225). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium und dichloressigsaurem Natrium entsteht Chlor-methyl-phenyl-sulfon (Bd. VI, S. 304) (R. OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 527). Kocht man die wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. benzolsulfinsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. α.α-dichlor-propionsaurem Natrium unter zeitweisem Neutralisieren durch Soda, so erhält man Äthylen-bis-phenylsulfon (Bd. VI, S. 302) und [α-Chlor-äthyl]-phenyl-sulfon (Bd. VI, S. 305) (R. OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 530, 532). Benzolsulfinsaures Natrium gibt mit α-brom-propionsaurem Natrium beim Eindampfen der wäßr. Lösungen das Salz der α-Phenylsulfon-propionsäure (Bd. VI, S. 316) (R. OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 548). Benzolsulfinsäure liefert beim Erhitzen mit 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure und Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat Phenyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon (Bd. VI, S. 339) (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1156). Gibt mit 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und Natriumacetat in siedendem Alkohol 2.6-Dinitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(4) (Bd. X, S. 186) (ULL., PAS., *B.* **34**, 1155). Liefert bei mehrtägigem Kochen mit Zimtsäure, in Wasser suspendiert, β-Phenylsulfon-hydrozimtsäure (Bd. X, S. 255) (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 174). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Oxalsäureäthylesterchlorid $ClOC\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ in wasserfreiem Benzol entstehen Diphenyldisulfoxyd, Oxalsäurediäthylester, CO_2 und ein öliges Produkt, das beim Behandeln mit Phenylhydrazin in sehr geringer Menge eine bei 156—157° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_2S$, vielleicht $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CO\cdot CO\cdot N_2H_2\cdot C_6H_5$ liefert (RÖSSING, *J. pr.* [2] **41**, 387). Benzolsulfinsaures Natrium liefert in Alkohol mit Phthalylchlorid eine Verbindung $C_{20}H_{14}O_6S_2$ (Bd. IX, S. 809) (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **66**, 349, 350). Bei der Einw. von Chlorameisensäureester auf benzolsulfinsaures Natrium entsteht ein Gemisch von Benzolsulfinsäureäthylester und Benzolsulfonameisensäureäthylester (R. OTTO, RÖSSING, *B.* **18**, 2495; R. OTTO, *B.* **26**, 309). Bei 2-stdg. Erwärmen von Benzolsulfinsäure mit Salicylsäure auf 120° entsteht 2-Oxy-5(?)-phenylmercapto-benzoesäure (Bd. X, S. 388) (HINSBERG, *B.* **36**, 111; Höchster Farbw., D. R. P. 147634; *C.* **1904** I, 130). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und p-Toluolsulfonsäurechlorid entsteht Phenyl-p-tolyl-disulfon (Bd. VI, S. 426) (KOHLER, MAC DONALD, *Am.* **22**, 224). Benzolsulfinsäure liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade 4-Amino-diphenylsulfoxyd (Syst. No. 1853); beim Erwärmen mit überschüssigem salzsauren Anilin auf dem Wasserbade unter Zusatz der zur Verflüssigung gerade erforderlichen Menge Wasser entsteht 4-Amino-diphenylsulfid (Syst. No. 1853) (HINS., *B.* **36**, 113, 114). Benzolsulfinsäure liefert beim Erwärmen mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure Diphenyldisulfoxyd und Benzolsulfonsäurephenylhydrazid (Syst. No. 2067) (ESCALES, *B.* **18**, 893). Verbindet sich mit Azobenzol in alkoh. Lösung zu N-Phenylsulfonyl-hydrazobenzol $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2067) (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2555). Trägt man eine alkoh. Lösung der Benzolsulfinsäure in eine alkoh.

Lösung von 4-Chlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) (Syst. No. 2092) unterhalb 0° ein, so erhält man 4-Chlor-benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2092) (HA., GL., *B.* **30**, 2556; vgl. HA., SINGER, *B.* **30**, 314). Trägt man in die alkoh. Lösung der Benzolsulfinsäure eine alkoh. Lösung von 4-Chlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) oder von 4-Chlor-benzol-anti-diazocyanid-(1) (Syst. No. 2092) unterhalb 0° ein, so erhält man die Verbindung $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot NH\cdot CN$ (Syst. No. 2068) (HA., GL., *B.* **30**, 2555); analoge Verbindungen werden nach dem gleichen Verfahren mit 4-Brom-benzoldiazocyanid und 2.4.6-Tribrom-benzoldiazocyanid erhalten (HA., GL.). Benzolsulfinsaures Natrium liefert mit Benzoldiazoniumnitrat in wäßr. Lösung Benzoldiazophenylsulfon $C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2092) (KOENIGS, *B.* **10**, 1532). Analoge Produkte entstehen mit anderen Diazoniumsalzen, z. B. auch mit dem Diazoniumsalz aus 4-Amino-benzoesäure (HANTZSCH, SIN., *B.* **30**, 313, 314, 315). Mit diazotierter 2-Amino-benzoesäure entsteht dagegen in wäßr. Lösung oder besser in einer Lösung von Natriumacetat die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N_2H(SO_2\cdot C_6H_5)}{CO}>O$ (Syst. No. 4547) (HA., SIN., *B.* **30**, 316; HA., GL., *B.* **30**, 2554, 2558). Benzolsulfinsäure gibt in Alkohol bei der Einw. auf Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) Benzoldiazophenylsulfon und benzolsulfinsaures Anilin (HA., *B.* **31**, 640).

Salze der Benzolsulfinsäure.

Ammoniumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (KALLE, *A.* **119**, 161). — Hydrazinsalz $N_2H_4+2C_6H_6O_2S$. *B.* Aus Hydrazinhydrat und Benzolsulfinsäure unter Zusatz von wenig absol. Alkohol (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 178). Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 139—141°. Leicht löslich in Wasser, kaum in Äther. — $NaC_6H_5O_2S + 2H_2O$. Blätter (R. OTTO, RÖSSING, *B.* **20**, 2081 Anm.; ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2154). — $KC_6H_5O_2S + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser (R. OTTO, RÖ., *B.* **20**, 2081 Anm.). — $AgC_6H_5O_2S$. Blättchen (KALLE, *A.* **119**, 162), Nadeln (ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2154). — $2Mg(C_6H_5O_2S)_2 + C_6H_6O_2S + 6H_2O$. Krystallpulver (ROS., SI., *B.* **37**, 2154). — $Ba(C_6H_5O_2S)_2$. Warzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (KALLE, *A.* **119**, 161). — $Zn(C_6H_5O_2S)_2 + 2H_2O$. Blättchen, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind und erst bei 130—140° das Wasser verlieren (SCHILLER, R. OTTO, *B.* **9**, 1586; vgl. KALLE, *A.* **119**, 162). — $Fe(C_6H_5O_2S)_3$. Orangegelb (THOMAS, *Soc.* **95**, 343; vgl. PILOTY, *B.* **29**, 1563 Anm.). — Diäthylaminsalz. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 109—110° (KNOEVENAGEL, POLACK, *B.* **41**, 3330). — Anilinsalz s. Syst. No. 1598. — p-Toluidinsalz s. Syst. No. 1683.

Umwandlungsprodukt von ungewisser Konstitution aus Benzolsulfinsäure.

Verbindung $C_{15}H_{16}O_4S_2$. *B.* Entsteht bei mehrtägigem Kochen von 10 g [$\beta.\gamma$-Dibrom-propyl]-phenyl-sulfon (Bd. VI, S. 298) mit 10 g benzolsulfinsaurem Natrium, gelöst in Alkohol, neben Benzolsulfonsäure und wenig $\alpha.\beta.\gamma$-Tris-phenylsulfon-propan (R. OTTO, *A.* **283**, 195). Bei 2-tägigem Kochen von benzolsulfinsaurem Natrium, gelöst in Alkohol, mit $\alpha.\beta.\gamma$-Tribrom-propan, neben Benzolsulfonsäure und $\alpha.\beta.\gamma$-Tris-phenylsulfon-propan (R. O.). — F: 101—102°.

Vgl. die Artikel $\alpha.\beta$-Bis-phenylsulfon-propan, Bd. VI, S. 302 und $\alpha.\gamma$-Bis-phenylsulfon-propan, Bd. VI, S. 303.

Funktionelle Derivate der Benzolsulfinsäure.

Benzolsulfinsäure-äthylester $C_8H_{10}O_2S = C_6H_5\cdot SO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem Kalium und Chlorameisensäureester in Alkohol (R. OTTO, RÖSSING, *B.* **18**, 2495); man versetzt mit Wasser und Soda bis zur schwach alkal. Reaktion und schüttelt mit Petroläther (Kp: 30—40°) (R. O., *B.* **26**, 309). Aus Benzolsulfinsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff in der Wärme (R. O., R., *B.* **18**, 2506). — Flüssig. Nicht destillierbar (R. O., R., *B.* **18**, 2496). D^{20}: 1,1410 (R. O., *B.* **26**, 310). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol (R. O., R., *B.* **18**, 2496). — Wird durch Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung zu Benzolsulfonsäureäthylester (S. 30) oxydiert (R. O., R., *B.* **19**, 1225). Wird in trocknem Benzol von Zink + Magnesium und trocknem Chlorwasserstoff zu Diphenyldisulfid reduziert (R. O., R., *J. pr.* [2] **47**, 167). Bei anhaltendem Einleiten von H_2S in den auf 110° erwärmten Ester entstehen Alkohol, Diphenyldisulfid und Diphenyldisulfoxyd (R. O., R., *B.* **20**, 2276; **26**, 430). Zerfällt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat unter Bildung von Diphenyldisulfid, Alkohol, Wasser und Stickstoff (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 161, 188). Wird von konz. Kalilauge in Alkohol und Benzolsulfinsäure zerlegt (R. O., R., *B.* **18**, 2502). Dieselben Produkte entstehen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100—110° und beim Behandeln mit Wasser und Natriumamalgam (R. O., R., *B.* **18**, 2503).

Benzolsulfinsäure-anhydrid $C_{12}H_{10}O_3S_2 = C_6H_5\cdot SO\cdot O\cdot SO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2,5 g Benzolsulfinsäure, 1,5 g Eisessig, 2 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefel-

säure (Knoevenagel, Polack, *B.* **41**, 3323). — Krystalle. F: 66—67°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, leicht in Methylalkohol, Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Äther. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Benzolsulfonsäure, Diphenyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 324)[1]) und anderen Produkten. Gibt bei der Einw. von Ammoniumcarbonat Diphenyldisulfoxyd und benzolsulfonsaures Ammonium. Liefert mit Phenol unter Ausschluß von Wasser auf dem Wasserbade 4-Oxy-diphenylsulfid (Bd. VI, S. 859), mit Anilin unter gleichen Bedingungen 4-Amino-diphenylsulfoxyd (Syst. No. 1853). Liefert mit Diäthylamin das Diäthylaminsalz der Benzolsulfinsäure.

Verbindung $C_6H_5O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NO$ (?) s. Bd. VI, S. 315.

Dibenzolsulfhydroxamsäure, N.N-Dibenzolsulfonyl-hydroxylamin $C_{12}H_{11}O_5NS_2$ $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$ s. S. 52.

Verbindung $C_{12}H_{11}O_5NS_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2NH:O$ (?) s. Bd. VI, S. 315.

Tribenzolsulfonylaminoxyd, „Tribenzolsulfonylhydroxylamin" $C_{18}H_{15}O_7NS_3 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_3NO$ s. S. 49.

Benzolsulfinsäure-chlorid $C_6H_5OClS = C_6H_5 \cdot SOCl$. *B.* Aus trockner Benzolsulfinsäure und überschüssigem Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (Hilditch, Smiles, *B.* **41**, 4114). — Tafeln (aus Petroläther). F: 38°. Raucht an feuchter Luft. — Gibt mit Wasser Benzolsulfinsäure. Mit wäßr. Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der Benzolsulfinsäure neben anderen Produkten.

Substitutionsprodukte der Benzolsulfinsäure.

4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2H$. *B.* Man leitet in ein Gemisch von Chlorbenzol, $AlCl_3$ und CS_2 bei 0° HCl und dann SO_2; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (Knoevenagel, Kenner, *B.* **41**, 3320). Aus dem Chlorid der 4-Chlor-benzolsulfonsäure (S. 55) in Toluol durch Natriumamalgam (R. Otto, Brummer, *A.* **143**, 113). Aus 4-chlor-benzolthiosulfonsaurem Salz (S. 83) durch Behandlung mit Mineralsäuren oder wäßr. Kaliumcyanidlösung (Troeger, Hille, *J. pr.* [2] **71**, 227). Beim Kochen von β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-amino-propionsäure oder β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-acetamino-propionsäure (Bd. VI, S. 329) mit verd. Kalilauge, neben anderen Produkten (König, *H.* **16**, 544). — *Darst.* Durch Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte schwefelsaure Lösung von diazotiertem 4-Chlor-anilin (Gattermann, *B.* **32**, 1142). — Nadeln oder Säulen (aus Wasser). F: 93—94° (Gattermann, *B.* **32**, 1142), 98—99° (Knoevenagel, Kenner, *B.* **41**, 3320). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sowie in Alkohol und Äther (R. O., Br., *A.* **143**, 114). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr in 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 54) und 4.4'-Dichlor-diphenyldisulfoxyd [1]) (Bd. VI, S. 330) (R. O., *A.* **145**, 323). Wird von Chromsäure zu 4-Chlor-benzolsulfonsäure-(1) oxydiert (R. O., Br., *A.* **143**, 115). Wird durch Natriumamalgam in alkal. Lösung zu Benzolsulfinsäure reduziert (Lindow, R. O., *A.* **146**, 243). Wird von Zink und Schwefelsäure zu 4-Chlor-thiophenol (Bd. VI, S. 326) reduziert (R. O., Br., *A.* **143**, 116). — $NaC_6H_4O_2ClS + 2H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser; wird bei 220° nicht zersetzt (R. O., Br., *A.* **143**, 114). — $Ca(C_6H_4O_2ClS)_2$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol (R. O., Br., *A.* **143**, 114). — $Ba(C_6H_4O_2ClS)_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser (R. O., Br., *A.* **143**, 115). — $Pb(C_6H_4O_2ClS)_2$. Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (R. O., Br., *A.* **143**, 115).

4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2H$. *B.* Man leitet in ein Gemisch von Brombenzol, $AlCl_3$ und CS_2 bei 0° HCl und dann SO_2; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (Knoevenagel, Kenner, *B.* **41**, 3320). — *Darst.* Beim Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte schwefelsaure Lösung von diazotiertem 4-Bromanilin (Gattermann, *B.* **32**, 1142). — Nadeln (aus Wasser). F: 114° (Kn., Ke.), 114—115° (G.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (König, *H.* **16**, 546). Färbt Schwefelsäure beim Erwärmen blau (Kö.). — Wird in Berührung mit Wasser, leichter in Gegenwart von Salzsäure in 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 57) und 4.4'-Dibrom-diphenyldisulfoxyd (Bd. IX, S. 1062, Z. 10 v. o.)[1]) zerlegt (Kö.).

Anhydrid $C_{12}H_8O_3Br_2S_2 = C_6H_4Br \cdot SO \cdot O \cdot SO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der des Benzolsulfinsäureanhydrids (S. 6) (Knoevenagel, Polack, *B.* **41**, 3328). — Außerordentlich zersetzlich; schmilzt frisch dargestellt unvollkommen bei 79—81°, vollständig bei 108—109°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von 4.4'-Dibrom-diphenyldisulfoxyd.

4-Jod-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2IS = C_6H_4I \cdot SO_2H$. *B.* Man leitet in ein Gemisch von Jodbenzol, $AlCl_3$ und CS_2 bei 0° HCl und dann SO_2; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (Knoevenagel, Polack, *B.* **41**, 3328). Aus 4-jod-benzolthiosulfonsaurem Kalium (S. 83) durch konz. Salzsäure unter Schwefelabscheidung (Troeger, Hurdelbrink,

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

J. pr. [2] **65**, 86). Man gibt 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid zu einer konz. wäßr. erwärmten K_2S-Lösung und fügt zu der erhaltenen Lösung des 4-jod-benzolthiosulfonsauren Kaliums eine konz. wäßr. Kaliumcyanidlösung (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 245). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei etwa 160° nach vorheriger Bräunung (TR., V.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (TR., HU.). — Das Natriumsalz gibt mit einer Jodlösung 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-jodid (S. 65) (TR., HU.). Liefert beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° 4.4'-Dijod-diphenyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 336)[1]) und 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1) (TR., HU.). — $NaC_6H_4O_2IS + 4H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). In Wasser leicht löslich; verwittert an der Luft (TR., HU.).

3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (S. 69) mit $SnCl_2$ (1 Mol.-Gew.) und HCl in absol.-alkoh. Lösung (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 526). Man trägt 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in kleinen Portionen in eine konz. neutrale Lösung von Na_2SO_3 und neutralisiert stetig die frei werdende Säure durch Natronlauge (LIMPRICHT, *B.* **25**, 75, 3477). Ein aluminiumhaltiges Derivat der 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) entsteht bei 1-tägigem Kochen von 20 g 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit CS_2 und 20 g $AlCl_3$; bei der Zerlegung des aluminiumhaltigen Derivates in wäßr. Lösung mit Soda erhält man das Natriumsalz der 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) (LI., *A.* **278**, 257). Beim Erwärmen von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Phenylhydrazin und Natronlauge (LI., *A.* **278**, 242). Beim Erwärmen von 3-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1) (S. 83) mit Säuren (LI., *A.* **278**, 242). Man behandelt 3-Nitro-anilin in mit SO_2 gesättigtem Alkohol mit nitrosen Gasen oder wäßr. Kaliumnitritlösung unterhalb 0° und kocht das dabei entstehende 3-Nitro-phenylhydrazid der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N_2H_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Syst. No. 2068) mit Barytwasser (LI., *B.* **20**, 1240). Neben 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 339), beim Kochen von 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd[1]) mit wäßr. Alkalien (LI., *A.* **278**, 254). — Nadeln. F: 95—96° (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 527), 98° (LI., *A.* **278**, 243). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther, unlöslich in Benzol (LI., *A.* **278**, 243). Gibt mit Phenol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung (LI., *B.* **25**, 3477; *A.* **278**, 243). — Bleibt beim Stehen an der Luft unverändert (FL.). Gibt beim Erhitzen für sich im Toluolbade oder beim Kochen mit Salzsäure 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd und 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (LI., *A.* **278**, 243, 253). Wird durch wäßr. Kaliumpermanganatlösung oder durch verdünnt schwefelsaure Chromsäurelösung augenblicklich, durch Braunstein und verd. Schwefelsäure langsam zu 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) oxydiert, mit Eisenchlorid tritt gar keine Oxydation ein (FL.). Liefert mit PCl_5 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd (LI., *A.* **278**, 247). 2 Mol.-Gew. 3-nitro-benzolsulfinsaures Natrium liefern mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid und wenig Alkohol bei 100° Äthylen-bis-[3-nitro-phenyl-sulfon] (Bd. VI, S. 338) (LI., *A.* **294**, 244). Liefert mit Phenylhydrazin in äther. Lösung das Phenylhydrazinsalz der 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) (Syst. No. 1947), das bei der Einw. von Salzsäure in das Phenylhydrazid der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2067) übergeht (LI., *A.* **278**, 247). — $NaC_6H_4O_4NS + 2H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (LI., *B.* **25**, 76; *A.* **278**, 244). — $KC_6H_4O_4NS$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (LI., *B.* **20**, 1240; *A.* **278**, 244). — $AgC_6H_4O_4NS$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LI., *B.* **20**, 1240; *A.* **278**, 245). — $Ba(C_6H_4O_4NS)_2$. Krystallisiert mit 1 und mit $4H_2O$ (LI., *A.* **278**, 244).

4-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 340) beim Kochen mit alkoh. Kali in Gegenwart von Benzylchlorid, neben anderen Produkten (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2269). Man behandelt 4-Nitro-anilin in mit SO_2 gesättigtem Alkohol mit nitrosen Gasen oder mit wäßr. Kaliumnitritlösung und kocht das dabei entstehende 4-Nitro-phenylhydrazid der 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2068) mit Barytwasser (LIMPRICHT, *B.* **20**, 1240). — Blättchen. F: 120°; in Äther schwerer löslich als die 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) (L.). — $Ba(C_6H_4O_4NS)_2 + H_2O$. Gelbliche Prismen (L.). — $Pb(C_2H_3O_2)(C_6H_4O_4NS)$ (F., W.).

Selenanalogon der Benzolsulfinsäure.

Benzolseleninsäure $C_6H_6O_2Se = C_6H_5\cdot SeO_2H$ s. Syst. No. 1591a.

2. Sulfinsäuren $C_7H_8O_2S$.

1. ***1-Methyl-benzol-sulfinsäure-(2), Toluol-sulfinsäure-(2), o-Toluolsulfinsäure*** $C_7H_8O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$. *B.* Beim Kochen von o-Toluolsulfonsäure-o-tolylhydrazid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N_2H_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 2070) mit Barytwasser (LIMPRICHT, *B.* **20**, 1241). Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. o-Toluolsulfochlorid (S. 86) in ein warmes Gemisch aus 3 At.-Gew. Zinkstaub und Wasser (TROEGER, VOIGTLÄNDER-TETZNER, *J. pr.*

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

[2] **54**, 513). Aus o-Tolylmagnesiumbromid und SO_2 in Äther unter Kühlung (ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2154). — *Darst.* Durch Eintragen von Kupferpulver in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte schwefelsaure o-Toluoldiazoniumsulfatlösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1140; BAYER & Co., D. R. P. 95830; *C.* **1898** I, 813). Man diazotiert 10,7 Tle. o-Toluidin in Gegenwart von 40 Tln. 20%iger Salzsäure mit einer Lösung von 7 Tln. Natriumnitrit in 10 Tln. Wasser und läßt die Diazoniumsalzlösung in ein Gemisch von 30 Tln. 35%iger alkoholischer schwefliger Säure, 35 Tln. 40%iger Natriumdisulfitlösung und konz. wäßr. Lösung von 2,5 Tln. Kupfervitriol bei 15—20° fließen (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 130119; *C.* **1902** I, 959). — Lange Nadeln. F: 80° (L.; TR., V.-TE.). Sehr leicht löslich in den üblichen Mitteln; leicht zersetzlich (TR., V.-TE.). — Beim Einleiten von H_2S in die methylalkoholische Lösung entstehen o.o-Ditolyltetrasulfid und o.o-Ditolylpentasulfid (Bd. VI, S. 372) (TR., V.-TE.). Bei raschem Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von o-toluolsulfinsaurem Natrium oder in die wäßr. Suspension von o-Toluolsulfinsäure entsteht o-Toluolsulfochlorid (B. Ch. F., D. R. P. 124407; *C.* **1901** II, 961). Durch Einleiten von Chlor in die ammoniakalische wäßrig-alkoholische Lösung der o-Toluolsulfinsäure bei 40° wird o-Toluolsulfamid gebildet (B. Ch. F., D. R. P. 122567; *C.* **1901** II, 447). o-Toluolsulfinsaures Natrium gibt mit SCl_2 in CCl_4 Di-o-toluolsulfonyl-sulfid (S. 94) (TR., HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 125). Bei der Einw. von S_2Cl_2 auf o-toluolsulfinsaures Natrium entsteht Di-o-toluolsulfonyl-trisulfid (S. 94) (TR., H., *J. pr.* [2] **60**, 120). — $NaC_7H_7O_2S + 4H_2O$. Glasglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und 95%igem Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol und Äther (TR., V.-TE.). — $Ca(C_7H_7O_2S)_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (TR., V.-TE.). — $Sr(C_7H_7O_2S)_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (TR., V.-TE.). — $Ba(C_7H_7O_2S)_2 + 3H_2O$. Große Warzen. Leicht löslich in Wasser (L.; TR., V.-TE.). — $Fe(C_7H_7O_2S)_3$. Rötlichgelbes Pulver (THOMAS, *Soc.* **95**, 343).

2. ***1-Methyl-benzol-sulfinsäure-(3), Toluol-sulfinsäure-(3), m-Toluolsulfinsäure*** $C_7H_8O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Man diazotiert m-Toluidin in verdünnter, stark angesäuerter Lösung, sättigt die gekühlte Diazoniumsalzlösung mit SO_2 und zersetzt mit Kupferpulver (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 207). — Wenig beständiges Öl mit stark bleichenden Eigenschaften. — $Ba(C_7H_7O_2S)_2$.

3. ***1-Methyl-benzol-sulfinsäure-(4), Toluol-sulfinsäure-(4), p-Toluolsulfinsäure*** $C_7H_8O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid durch Reduktion mit Natriumamalgam in absol. Äther oder Benzol (OTTO, v. GRUBER, *A.* **142**, 93) oder mit Zinkstaub und Wasser in der Wärme bei 45—70° (BOURGEOIS, *R.* **18**, 437; vgl. SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1586) oder mit konz. Natriumsulfidlösung (FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3821 Anm. 2) oder mit Natriumsulfitlösung (BLOMSTRAND, *B.* **3**, 965) oder mit alkal. Natriumarsenitlösung (GUTMANN, *B.* **42**, 480). Durch Aufkochen einer Lösung von 25 g p-toluolthiosulfonsaurem Natrium mit 40 g NaOH in 300 ccm Wasser und Eindampfen auf die Hälfte (F., E.; vgl. auch OTTO, TROEGER, *B.* **24**, 494; GU., *B.* **41**, 3353). Entsteht ferner aus p-toluolthiosulfonsaurem Natrium durch Kochen mit Natriumsulfid in Wasser + Alkohol (GU., *B.* **41**, 3355); desgleichen beim Abdampfen mit alkal. Natriumarsenitlösung (GU., *B.* **41**, 3351) oder alkal. KCN-Lösung (GU., *Fr.* **47**, 295, 299; *B.* **41**, 3352). Aus p.p-Ditolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 425)[1]) und KOH und Wasser bei 100° im Druckrohr, neben p.p-Ditolyldisulfid (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 1240). Beim Kochen von p.p-Ditolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 425)[1]) mit Soda und wenig Wasser, neben p.p-Ditolyldisulfid (F., *B.* **41**, 3409). Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in ein gekühltes Gemisch von Toluol und $AlCl_3$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Salzsäure (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 754). Man leitet in ein Gemenge aus Toluol, $AlCl_3$ und Schwefelkohlenstoff bei —10° einige Minuten Chlorwasserstoff und dann zwei Stunden Schwefeldioxyd ein, gießt nach 12 Stdn. auf Eis und macht mit Soda alkalisch (KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3318). — *Darst.* Durch Eintragen von Kupferpulver in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte schwefelsaure p-Toluoldiazoniumsulfatlösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1141).

Dünne rhombenförmige Tafeln oder lange Nadeln (aus Wasser). F: 84° (KN., KE.), 84° bis 85° (SM., LE R.), 85° (O., v. G., *A.* **142**, 95), gegen 90° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **63**, 170). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (O., v. G., *A.* **142**, 95), ziemlich schwer in heißem Benzol (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 214). Elektrische Leitfähigkeit: LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 463.

p-Toluolsulfinsäure zerfließt an feuchter Luft, dabei in p-Toluolsulfonsäure übergehend (O., v. G., *A.* **142**, 95). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfinsäure mit Wasser auf 120—130° entstehen p-Toluolsulfonsäure und p.p-Ditolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 425)[1]) (O., v. G., *A.* **145**, 12); dieselben Produkte entstehen auch beim Kochen von p-Toluolsulfinsäure mit wenig Wasser (PAULY, OTTO, *B.* **9**, 1640). p-Toluolsulfinsäure wird in Eisessiglösung von $KMnO_4$ zu p-Toluolsulfonsäure und p.p-Ditolyldisulfon (Bd. VI, S. 427) oxydiert (HILDITCH, *Soc.* **93**,

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

1524, 1526). Löst man p-Toluolsulfinsäure in Natronlauge unter Zusatz von Natriumnitrit und gießt in Salzsäure, so erhält man N.N-Di-p-toluolsulfonyl-hydroxylamin (S. 109) (v. MEYER, *J. pr.* [2] **63**, 173). Beim Einleiten von N_2O_3 in die alkoh. oder wäßr. Lösung der p-Toluolsulfinsäure entsteht neben 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (vgl. BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 19) das Tri-p-toluolsulfonyl-aminoxyd oder -amin (S. 108) (vgl. v. MEYER, *J. pr.* [2] **63**, 173); dieselben Produkte, aber hauptsächlich die Nitrotoluolsulfonsäure, entstehen aus p-Toluolsulfinsäure und rauchender Salpetersäure (O., v. G., *A.* **145**, 19, 21). p-Toluolsulfinsäure wird in wäßr. Suspension durch Chlor bezw. Brom in p-Toluolsulfochlorid bezw. -bromid übergeführt (O., v. G., *A.* **142**, 98, 101). Entsprechend entsteht aus p-toluolsulfinsaurem Natrium in Wasser und Jod in Alkohol p-Toluolsulfojodid (OTTO, TROEGER, *B.* **24**, 479). p-Toluolsulfinsäure läßt sich mit Zink und Schwefelsäure zu Thio-p-kresol reduzieren (O., v. G., *A.* **142**, 101). Bei der Einw. von Zinkstaub und Salzsäure auf p-toluolsulfinsaure Salze erhält man Thio-p-kresol bezw. p.p-Ditolyldisulfid (SCH., O., *B.* **9**, 1587, 1590; O., *B.* **10**, 940; BOURGEOIS, *R.* **18**, 438). p-Toluolsulfinsäure reagiert in warmer, verd. alkoh. Lösung mit H_2S unter Bildung von p.p-Ditolyldisulfid und Schwefel, während in konz. alkoh. Lösung neben Schwefel p.p-Ditolyltetrasulfid entsteht (OTTO, *J. pr.* [2] **37**, 211). Beim Eintragen alkoh. Jodlösung in die wäßr. Lösung des Gemisches von p-toluolsulfinsaurem Natrium und Natriumsulfid wird p-toluolthiosulfonsaures Natrium (S. 114) gebildet (O., TR., *B.* **24**, 1132). Beim Kochen der wäßr. Lösung von p-toluolsulfinsaurem Kalium mit Schwefel entsteht p-toluolthiosulfonsaures Kalium (WAHLSTEDT, *Acta Univers. Lund.* **16** [1879/80], 2. Abt., Abhandl. II, S. 9). p-Toluolsulfinsaures Natrium gibt mit SCl_2 Di-p-tolylsulfonyl-sulfid (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 124). Bei der Einw. von S_2Cl_2 auf p-toluolsulfinsaures Natrium in CCl_4 unter Kühlung entsteht Di-p-tolylsulfonyl-disulfid (S. 114); daneben erhält man wechselnde Mengen von Di-p-tolylsulfonyl-sulfid (S. 114) und Di-p-tolylsulfonyl-trisulfid (S. 114) (TR., HO., *J. pr.* [2] **60**, 117). Beim Einleiten von NH_3 in eine absol.-alkoh. oder äther. Lösung von p-Toluolsulfinsäure tritt Addition ein unter Bildung des Ammoniumsalzes (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 213); sättigt man dagegen eine Lösung von p-Toluolsulfinsäure in heißem Benzol mit NH_3, so erhält man p-toluolsulfonsaures Ammonium und p.p-Ditolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 425)[1]) (HÄ.). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von p-Toluolsulfinsäure und Hydroxylamin (aus dem Hydrochlorid und Soda) entsteht p-Toluolsulfamid (HÄ.). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfinsäure mit Hydrazinhydrochlorid und etwas Salzsäure entstehen eine Verbindung $C_{14}H_{18}O_5N_2S_2$ (S. 12) und p.p-Ditolyldisulfoxyd (HÄ.). p-Toluolsulfinsäure, gelöst in verd. Alkohol, gibt mit wäßr. Mercuriacetatlösung in der Kälte das Salz $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot O)_2Hg$, während mit heißer wäßr. $HgCl_2$-Lösung sich vorwiegend p-Tolylquecksilberchlorid (Syst. No. 2347) bildet (PETERS, *B.* **38**, 2568).

p-Toluolsulfinsaures Natrium gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Alkohol Methyl-p-tolyl-sulfon (Bd. VI, S. 417) (OTTO, *B.* **18**, 161). Entsprechend entsteht mit Äthylenbromid in Alkohol Äthylen-bis-p-tolylsulfon (Bd. VI, S. 419) (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 354); mit Methylenchlorid hingegen wird Chlormethyl-p-tolyl-sulfon erhalten (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 528). Propylenbromid gibt mit 2 Mol.-Gew. p-toluolsulfinsaurem Natrium beim Kochen in Alkohol Propylen-bis-p-tolylsulfon; analog verläuft die Umsetzung mit Trimethylenbromid (OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 292). $\alpha.\beta.\gamma$-Tribrom-propan liefert Allyl-tris-p-tolylsulfon (Bd. VI, S. 420) und Propylen-bis-p-tolylsulfon (OTTO, *A.* **283**, 203). Bei der Einw. von Nitrosobenzol auf p-Toluolsulfinsäure entstehen: p-Amino-phenol, Anilin, β-p-Toluolsulfonyl-β-phenyl-hydroxylamin $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 1932), p-Toluolsulfonsäure-[p-amino-phenyl]-ester (Syst. No. 1845), p-Toluolsulfonsäure, p.p-Ditolyldisulfoxyd[1]) und gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 161—162° (BAMBERGER, RISING, *B.* **34**, 228). Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit methylschwefelsaurem Kalium in konz. wäßr. Lösung auf 100—150° führt zu Methyl-p-tolyl-sulfon und anderen Produkten (OTTO, *A.* **284**, 300, 304, 305). Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Kalium mit Triäthylsulfoniumjodid auf 210—215° entstehen Äthyl-p-tolyl-sulfon und Diäthylsulfid (v. MEYER, *C.* **1909** II, 1800). Beim Erwärmen von p-Toluolsulfinsäure mit Thiophenol in Alkohol entstehen Diphenyldisulfid und Phenyl-p-tolyl-disulfid (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 3137). p-Toluolsulfinsäure vereinigt sich mit Aldehyden wie Formaldehyd (v. MEYER, *C.* **1901** I, 455; *J. pr.* [2] **63**, 168), Acetaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 163) zu Additionsprodukten $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(OH) \cdot R$ (s. S. 12). Mit Zimtaldehyd vereinigt sich p-Toluolsulfinsäure je nach den relativen Mengen zu β-p-Tolylsulfon-hydrozimtaldehyd (Bd. VIII, S. 109) oder zur Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (S. 12) (KO., REI., *Am.* **31**, 169). Acetoxim bezw. α-Benzaldoxim (Bd. VII, S. 218) liefern beim direkten Verschmelzen mit p-Toluolsulfinsäure p-toluolsulfonsaures Ammonium und p-Toluolsulfamid (HÄ.). Löst man Acetoxim und p-Toluolsulfinsäure in Eisessig und leitet HCl ein, so entstehen p.p-Ditolyldisulfoxyd und p-toluolsulfonsaures Ammonium; aus p-Toluolsulfinsäure und α-Benzaldoxim erhält man durch Lösen in siedendem Eisessig ein Kondensationsprodukt $C_{21}H_{21}O_4NS_2$

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

(S. 12) (HÄ.). p-Toluolsulfinsäure vereinigt sich sehr leicht mit Benzalaceton zu α-p-Tolylsulfon-γ-oxo-α-phenyl-butan $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 119) (Ko., Rei.). Mit Dibenzalaceton entsteht ε-p-Tolylsulfon-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$ (Bd. VIII, S. 197) (Ko., Rei.). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von p-toluolsulfinsaurem Natrium und chloressigsaurem Natrium entsteht p-Tolylsulfonessigsäure (Bd. VI, S. 422) (Gabriel, *B.* **14**, 834). Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Dichloressigsäure und Soda wird Chlormethyl-p-tolylsulfon gebildet (Otto, *J. pr.* [2] **40**, 528). Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Benzoylchlorid in Äther auf 110° entsteht p-Tolyl-benzoyl-sulfon (Bd. IX, S. 421) (Kohler, Mac Donald, *Am.* **22**, 225). p-Toluolsulfinsäure wird von Zimtsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 110° addiert unter Bildung von β-p-Tolylsulfon-hydrozimtsäure (Bd. X, S. 255) (Ko., Rei.). Kocht man p-Toluolsulfinsäure mit 1 Mol.-Gew. Fumarsäure oder Maleinsäure in wäßr. Lösung, so erhält man unter CO_2-Abspaltung β-p-Tolylsulfon-propionsäure (Bd. VI, S. 424) (Ko., Rei.). Dagegen wird p-Toluolsulfinsäure von Citraconsäure in Gegenwart von Wasser bei 110° addiert unter Bildung von β-p-Tolylsulfon-brenzweinsäure (Bd. VI, S. 424) (Ko., Rei.). p-Toluolsulfinsaures Natrium reagiert mit Chlorameisensäureäthylester unter Bildung eines Gemisches von p-Toluolsulfinsäureäthylester und p-Tolylsulfonameisensäureäthylester (Otto, Rössing, *B.* **18**, 2504; Otto, *B.* **26**, 308). p-Toluolsulfinsäure gibt mit Salicylsäure bei 120° 2-Oxy-5(?)-p-tolylmercapto-benzoesäure (Bd. X, S. 388) (Höchster Farbw., D. R. P. 147634; *C.* **1904** I, 130). Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und α-Chloracetessigsäure-äthylester in Alkohol entstehen p-Tolylsulfonessigsäureäthylester und Essigsäureäthylester (Ko., Mac D., *Am.* **22**, 235). p-Toluolsulfinsaures Natrium liefert mit Benzolsulfochlorid Phenyl-p-tolyl-disulfon (Bd. VI, S. 426) (Ko., Mac D., *Am.* **22**, 224), mit p-Toluolsulfochlorid p.p-Ditolyldisulfon (Bd. VI, S. 427) (Ko., Mac D., *Am.* **22**, 222). Das Tetramethylammoniumsalz der p-Toluolsulfinsäure liefert beim Erhitzen auf etwa 200° Trimethylamin und Methyl-p-tolyl-sulfon (v. Meyer, *J. pr.* [2] **63**, 182; *C.* **1901** I, 456; **1909** II, 1800). p-Toluolsulfinsäure addiert aromatische Amine, primäre und sekundäre Hydrazine zu ziemlich beständigen Salzen; die Salze der aromatischen Amine liefern beim Erhitzen blaue bis violette Schmieren von beträchtlicher Farbkraft (Hä.). Das Anilinsalz z. B. liefert bei ca. 215° p-toluolsulfonsaures Anilin, 4-p-Tolylmercapto-anilin (Syst. No. 1853) und einen blauen Farbstoff (v. M., *C.* **1901** I, 456; *J. pr.* [2] **63**, 178). Bei der Einw. von β-Phenylhydroxylamin auf p-Toluolsulfinsäure entstehen dieselben Verbindungen wie aus Nitrosobenzol (s. o.), sowie außer diesen das 2' oder 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfon (Syst. No. 1853a) (Bamberger, Rising, *B.* **34**, 241). Beim Verschmelzen von β.β-Dibenzylhydroxylamin mit 2 Mol.-Gew. p-Toluolsulfinsäure erhält man Benzaldehyd, p.p-Ditolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 425)[1]), p-toluolsulfinsaures β-Benzyl-hydroxylamin (Syst. No. 1934), p-toluolsulfinsaures β.β-Dibenzyl-hydroxylamin (Syst. No. 1934) und N-Benzyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (Hä.). Beim Erwärmen von Phenylhydrazinhydrochlorid mit p-Toluolsulfinsäure, in schwacher Salzsäure gelöst, werden p-Toluolsulfonsäurephenylhydrazid (Syst. No. 2067) und p.p-Ditolyldisulfoxyd gebildet (Hä.). Mit o-Diazobenzoesäure (Syst. No. 2201) entsteht die Verbindung $C_6H_4{<}{N_2H(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3) \atop CO}{>}O$ (Syst. No. 4547) (Hantzsch, Glogauer, *B.* **30**, 2554, 2558).

Salze. $NH_4C_7H_7O_2S$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 175° (Zers.); leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (Hälssig, *J. pr.* [2] **56**, 213). — $N_2H_4 + C_7H_8O_2S$. Blättchen (aus Alkohol). F: 107° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Benzol (Hä.). — $NaC_7H_7O_2S + 2H_2O$ (Fromm, Erfurt, *B.* **42**, 3821 Anm. 2). — $KC_7H_7O_2S + 2H_2O$. Blätter (aus Wasser). Leicht löslich (Otto, Rössing, *B.* **20**, 2088; vgl. *B.* **25**, 1477 Anm. 2). — $Cu(C_7H_7O_2S)_2 + 3H_2O$. Hellgrüner Niederschlag (v. Meyer, *J. pr.* [2] **63**, 171). — $AgC_7H_7O_2S$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser (Otto, v. Gruber, *A.* **142**, 97). — $Ca(C_7H_7O_2S)_2 + 4H_2O$. Blättchen (O., v. G., *A.* **142**, 96). — $Ba(C_7H_7O_2S)_2$ (O., v. G., *A.* **142**, 97; Wahlstedt, *Acta Univers. Lund.* **16** [1879/80], 2. Abt., Abhandl. II, S. 12). — $Zn(C_7H_7O_2S)_2 + 2H_2O$. Gleicht vollkommen dem benzolsulfinsauren Zink, ist aber in Wasser noch schwerer löslich (Schiller, Otto, *B.* **9**, 1587; vgl. auch Gutmann, *Fr.* **47**, 299). — $Hg(C_7H_7O_2S)_2$. Weiße amorphe Masse (aus Pyridin durch Wasser). Löslich in kaltem Pyridin, heißem Eisessig und Salpetersäure; färbt sich mit Natronlauge gelb (Peters, *B.* **38**, 2568). — $Fe(C_7H_7O_2S)_3$. Rötlichgelbes Pulver (Thomas, *Soc.* **95**, 344).

Verbindung von p-Toluolsulfinsäure mit Formaldehyd (p-Tolylsulfoncarbinol?) $C_8H_{10}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und wäßr. Formaldehyd in der Wärme; ein Zusatz von Salzsäure beschleunigt die Reaktion (v. Meyer, *C.* **1901** I, 455; *J. pr.* [2] **63**, 168). — Nadeln (aus Benzol). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Wasser oder Eisessig bildet sich

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

p.p-Ditolyldisulfon (Bd. VI, S. 427). Wird durch trocknes Erhitzen sowie Behandeln mit siedendem Wasser oder kalter Natronlauge oder trocknem Ammoniak in die Komponenten gespalten. Wäßr. Ammoniak führt in die Verbindung $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2)_2NH$ (s. u.) über. Durch Anilin entsteht die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1604).

Acetat $C_{10}H_{12}O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot OH$ (s. o.) durch Erhitzen mit Acetanhydrid (v. M., *C.* **1901** I, 455; *J. pr.* [2] **63**, 169). — Prismen. F: 78°.

Phosphat $C_{24}H_{27}O_{10}S_3P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot O)_3PO$. *B.* Aus der Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot OH$ (s. o.) durch Behandeln mit PCl_5 in Chloroform und Zerlegen des Produktes mit Wasser (v. M., *C.* **1901** I, 455; *J. pr.* [2] **63**, 169). — Tafeln (aus Benzol). F: 146°.

Verbindung $C_{16}H_{19}O_4NS_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2)_2NH$ (Bis-[p-tolylsulfonmethyl]-amin?). *B.* Aus der Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot OH$ (s. o.) durch Lösen in wäßr. Ammoniak und Fällen mit verd. Salzsäure (v. M., *C.* **1901** I, 455; *J. pr.* [2] **63**, 170). — Nadeln. F: 158—160°. — Wird durch heiße Natronlauge gespalten.

Verbindung von p-Toluolsulfinsäure mit Acetaldehyd (α-p-Tolylsulfon-äthylalkohol?) $C_9H_{12}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man kocht eine äther. Lösung von p-Toluolsulfinsäure mit viel überschüssigem Acetaldehyd (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 166). — Platten (aus Äther + Ligroin). Beginnt bei 52° zu erweichen und ist bei 72° flüssig. — Verliert in trocknem Zustande langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen Aldehyd.

Verbindung von p-Toluolsulfinsäure mit Isobutyraldehyd (α-p-Tolylsulfon-isobutylalkohol?) $C_{11}H_{16}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und Isobutyraldehyd (K., R., *Am.* **31**, 166). — Platten (aus Äther + Ligroin). — Zersetzt sich langsam an der Luft.

Verbindung von p-Toluolsulfinsäure mit Önanthaldehyd (α-p-Tolylsulfon-n-heptylalkohol?) $C_{14}H_{22}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und Önanthaldehyd (K., R., *Am.* **31**, 166). — Nadeln (aus Äther). Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform; unlöslich in Wasser und Chloroform.

Verbindung von p-Toluolsulfinsäure mit m-Nitro-benzaldehyd (3-Nitro-α-p-tolylsulfon-benzylalkohol?) $C_{14}H_{13}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen der äther. Lösung von p-Toluolsulfinsäure und m-Nitro-benzaldehyd (K., R., *Am.* **31**, 167). — Nadeln. F: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther. — Wird durch siedendes Wasser und durch kalte Sodalösung zersetzt.

Verbindung von p-Toluolsulfinsäure mit p-Nitro-benzaldehyd (4-Nitro-α-p-tolylsulfon-benzylalkohol?) $C_{14}H_{13}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und p-Nitro-benzaldehyd in Äther (K., R., *Am.* **31**, 168). — Blaßgelbe Nadeln. F: 116°. Löslich in Alkohol und Aceton; schwer löslich in Äther; unlöslich in Ligroin und Wasser. — Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht 4-Nitro-benzaldiacetat. Beim Erwärmen mit Anilin in Äther entsteht p-toluolsulfinsaures Anilin.

Verbindung von p-Toluolsulfinsäure mit β-p-Tolylsulfon-hydrozimtaldehyd (α.γ-Bis-p-tolylsulfon-hydrozimtalkohol?) $C_{23}H_{24}O_5S_2 = C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und Zimtaldehyd oder β-p-Tolylsulfon-hydrozimtaldehyd (Bd. VIII, S. 109) in äther. Lösung (K., R., *Am.* **31**, 170). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 126° (Zers.). Löslich in Benzol, Alkohol, Wasser.

Verbindung $C_{14}H_{18}O_5N_2S_2$. *B.* Bildet sich, wenn man p-Toluolsulfinsäure mit salzsaurem Hydrazin in wäßr. Lösung erhitzt, neben p.p-Ditolyldisulfoxyd[1]) (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180,5° (Zers.). Ziemlich löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — Ist gegen Säuren sehr beständig. Löst sich in Natronlauge. Die wäßr. Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung. Heiße alkoh. Natriumäthylatlösung spaltet unter Bildung von p-Toluolsulfonsäure. Benzoylchlorid liefert ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 209,5°.

Verbindung $C_{21}H_{21}O_4NS_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und α-Benzaldoxim (Bd. VII, S. 218) in siedendem Eisessig (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 236). — Mikroskopische Nadeln. F: 124°. Schwer löslich in heißem Eisessig unter Zersetzung, unlöslich in den anderen Lösungsmitteln. — Ist gegen konz. Salzsäure sehr beständig. Schwefelsäure und alkoholisches Kali liefern nur schmierige Produkte. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Benzaldehyd, p-Toluolsulfamid und p-Toluolsulfinsäure.

p-Toluolsulfinsäure-äthylester $C_9H_{12}O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Chlorameisensäureäthylester in Alkohol, neben (nicht isoliertem) p-Tolylsulfonameisensäureäthylester (OTTO, RÖSSING, *B.* **18**, 2504); man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, macht mit Soda schwach alkalisch und extrahiert mit Petroläther;

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

die Lösung in Petroläther behandelt man wiederholt mit Wasser und Soda, zuletzt mit reinem Wasser und destilliert den Petroläther ab (O., *B.* **26**, 309). — Dünnflüssig. Riecht nicht unangenehm (O.). D^{20}: 1,1212 (O.). Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther (O.). — In luftdicht verschlossenen Gefäßen gut haltbar (O., R., *B.* **18**, 2504). Zersetzt sich beim Stehen an der Luft sowie beim Erhitzen (O., R., *B.* **18**, 2504). Wird durch Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung zu p-Toluolsulfonsäureäthylester oxydiert (O., R., *B.* **19**, 1226). Beim Einleiten von H_2S entstehen neben wenig p-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfinsäure, Äthylmercaptan und Thio-p-kresol p.p-Ditolylpolysulfide und Schwefel (O., R., *B.* **20**, 2278).

p-Tolyl-benzoyl-sulfon $C_{14}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ s. Bd. IX, S. 421.

p-Toluolsulfinsäure-anhydrid $C_{14}H_{14}O_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot O \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1,5 g p-Toluolsulfinsäure, 1 g Eisessig, 2 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure (Knoevenagel, Polack, *B.* **41**, 3326). — F: 75°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren in p.p-Ditolyldisulfoxyd [1]), p-Toluolsulfinsäure und p-Toluolsulfonsäure. Wird von Sodalösung unter Bildung des p-toluolsulfinsauren Natriums aufgenommen.

N.N-Di-p-toluolsulfonyl-hydroxylamin $C_{14}H_{15}O_5NS_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$ s. S. 109.

Tri-p-toluolsulfonyl-aminoxyd $C_{21}H_{21}O_7NS_3$ (?) $= (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_3NO$ oder **Tri-p-toluolsulfonylamin** $C_{21}H_{21}O_6NS_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_3N$ s. S. 108.

p-Toluolsulfinsäure-chlorid $C_7H_7OClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SOCl$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und $SOCl_2$ (Hilditch, Smiles, *B.* **41**, 4115). — Nadeln. Schmilzt unscharf zwischen 54° und 58°.

2-Nitro-toluol-sulfinsäure-(4) $C_7H_7O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Natriumamalgam in äther. Lösung (Otto, v. Gruber, *A.* **145**, 24). — Krystallinisch. — $NaC_7H_6O_4NS + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

2.6-Dinitro-toluol-sulfinsäure-(4) $C_7H_6O_6N_2S = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung des 2.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorids mit Zinkstaub (Perl, *B.* **18**, 71). — Erstarrt erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Geht beim Behandeln mit $NH_4 \cdot SH$ in die entsprechende Toluylendiaminthiosulfonsäure (Syst. No. 1923) über. — $KC_7H_5O_6N_2S$. Krusten. Etwas schwerer in Wasser löslich als das Bariumsalz. — $Ba(C_7H_5O_6N_2S)_2$ + aq. Glasglänzende Täfelchen. Wird erst bei 210° völlig wasserfrei. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_7H_5O_6N_2S)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 140°. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. ***1-Methyl-benzol-sulfinsäure-(1¹), Toluol-sulfinsäure-(1¹), Toluol-ω-sulfinsäure, „Benzylsulfinsäure“*** $C_7H_8O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$. *B.* Durch Schütteln von Benzylchlorid (Bd. V, S. 292) mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge in der Kälte (Fromm, de Seixas Palma, *B.* **39**, 3320). Beim Behandeln von Benzylsulfochlorid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$ (S. 116) mit Zinkstaub oder mit Natriumamalgam (Otto, Lüders, *B.* **13**, 1287). — *Darst.*: F., de S. P., *B.* **39**, 3314. — Die freie Säure ist sehr unbeständig (O., L.; F., de S. P., *B.* **39**, 3310, 3316). Löslich in Wasser, die wäßr. Lösung reagiert sauer und entfärbt Jod; zersetzt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung im Vakuum teilweise in Dibenzyldisulfoxyd [1]), Benzaldehyd und SO_2; gibt mit Methyljodid und Natronlauge Methylbenzylsulfon (Bd. VI, S. 453) (F., de S. P., *B.* **39**, 3310, 3316). — $NaC_7H_7O_2S$. Leicht löslich in kaltem Wasser; oxydiert sich an der Luft zu benzylsulfonsaurem Natrium (F., de S. P., *B.* **39**, 3314). — $Pb(C_7H_7O_2S)_2$. Nadeln (aus verd. Essigsäure + Alkohol) (F., de S. P., *B.* **39**, 3315).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_2S$. *B.* Aus benzylsulfinsaurem Natrium und Propyljodid beim Kochen in alkoh. Lösung (Posner, *B.* **38**, 649). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87—88°.

Toluol-ω-seleninsäure $C_7H_8O_2Se = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SeO_2H$ s. Syst. No. 1591a.

3. Sulfinsäuren $C_8H_{10}O_2S$.

1. ***1.2-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(3), o-Xylol-sulfinsäure-(3), vic.-o-Xylolsulfinsäure*** $C_8H_{10}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus vic.-o-Xylidin durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und Umsetzung der Diazoniumverbindung mit SO_2 und Kupferpulver (Moschner, *B.* **34**, 1260). — Krystalle. F: 105°. Leicht löslich in Äther.

CH_3, CH_3, SO_2H

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

2. ***1.2-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4), o-Xylol-sulfinsäure-(4), asymm. o-Xylolsulfinsäure*** $C_8H_{10}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des Chlorids der entsprechenden o-Xylol-sulfonsäure mit Zinkstaub (JACOBSEN, *B.* **10**, 1010). In ein Gemisch von o-Xylol, CS_2 und $AlCl_3$ wird bei 0° erst HCl, dann SO_2 eingeleitet (KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3319). — Krystallblätter (aus Wasser). F: 83° (J.).

CH_3 — CH_3 — SO_2H

3. ***1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4), m-Xylol-sulfinsäure-(4), asymm. m-Xylolsulfinsäure*** $C_8H_{10}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Chlorid der entsprechenden m-Xylol-sulfonsäure durch Zinkstaub (JACOBSEN, *B.* **10**, 1011; **11**, 20). Durch Diazotierung von asymm. m-Xylidin in schwefelsaurer Lösung und Eintragen von Kupferpulver in die eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte Diazoniumsalzlösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1141). In ein Gemisch von m-Xylol, $AlCl_3$ und CS_2 wird bei 0° erst HCl, dann SO_2 eingeleitet (KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3318). — Nadeln (aus Wasser). F: 77—78° (G.; KN., KE.).

CH_3 — CH_3 — SO_2H

4. ***1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(5), m-Xylol-sulfinsäure-(5), symm. m-Xylolsulfinsäure*** $C_8H_{10}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus symm. m-Xylidin durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und Umsetzung der Diazoniumverbindung mit SO_2 und Kupferpulver (MOSCHNER, *B.* **34**, 1260). — Rötliche Krystallmasse. F: 75—76°.

CH_3 — HO_2S — CH_3

5. ***1.4-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(2), p-Xylol-eso-sulfinsäure*** $C_8H_{10}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert p-Xylidin in schwefelsaurer Lösung und trägt in die eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte Lösung Kupferpulver ein (GATTERMANN, *B.* **32**, 1141). Aus p-Xylol und SO_2 in Gegenwart von $AlCl_3$, neben nicht näher untersuchtem Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-sulfoxyd (HILDITCH, *Soc.* **93**, 1527). In ein Gemisch von p-Xylol, CS_2 und $AlCl_3$ wird bei 0° erst HCl, dann SO_2 eingeleitet (KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3318). — Nadeln (aus Wasser). F: 84—85° (JACOBSEN, *B.* **11**, 22; G.; KN., KE.), 85° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, viel schwerer in Wasser (J.).

CH_3 — SO_2H — CH_3

Anhydrid $C_{16}H_{18}O_3S_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO\cdot O\cdot SO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 1,4 g p-Xylol-eso-sulfinsäure, 1 g Eisessig, 2 g Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (KNOEVENAGEL, POLACK, *B.* **41**, 3327). — F: 68—69°. Zersetzt sich beim Aufbewahren oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120—130° unter Bildung von p-Xylol-eso-sulfonsäure und Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-disulfoxyd (Bd. IX, S. 1062)[1]).

4. Sulfinsäuren $C_9H_{12}O_2S$.

1. ***1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfinsäure-(5), Pseudocumol-sulfinsäure-(5)*** $C_9H_{12}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-chlorid durch Reduktion mit Zinkstaub (RADLOFF, *B.* **11**, 32). Durch Diazotieren von Pseudocumidin in schwefelsaurer Lösung und Eintragen von Kupferpulver in die eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte Diazoniumsalzlösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1141). In ein Gemisch von Pseudocumol, $AlCl_3$ und CS_2 leitet man bei 0° erst HCl, dann SO_2 (KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3319). — Nadeln (aus Wasser). F: 107—108° (G.), 107° (KN., KE.). — $NaC_9H_{11}O_2S$. Rechtwinklige Täfelchen. Leicht löslich (R.). — $AgC_9H_{11}O_2S$. Rechtwinklige Blättchen. Schwer löslich (R.). — $Ba(C_9H_{11}O_2S)_2$. Dünne rhombenförmige Tafeln. 1 Tl. löst sich bei 7° in 20 Tln. Wasser (R.).

CH_3 — CH_3 — HO_2S — CH_3

Anhydrid $C_{18}H_{22}O_3S_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO\cdot O\cdot SO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus 0,75 g Pseudocumol-sulfinsäure-(5), 1 g Eisessig, 2 g Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (KNOEVENAGEL, POLACK, *B.* **41**, 3328). — F: 92—93°.

2. ***1.3.5-Trimethyl-benzol-sulfinsäure-(2), Mesitylen-eso-sulfinsäure*** $C_9H_{12}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Mesitylen-eso-sulfonsäurechlorid in Benzol + Toluol durch Reduktion mit Natriumamalgam (HOLTMEYER, *Z.* **1867**, 686; *J.* **1867**, 707). In ein Gemisch von Mesitylen, CS_2 und $AlCl_3$ wird bei 0° erst HCl, dann SO_2 eingeleitet (KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3319). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 98—99° (H.), 100° (KN., KE.). Schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $AgC_9H_{11}O_2S$. Amorph (H.). — $Ba(C_9H_{11}O_2S)_2 + aq$. Nadeln oder Tafeln. Verliert das Krystallwasser sehr leicht an der Luft (H.).

CH_3 — SO_2H — CH_3 — CH_3

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

5. **1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfinsäure-(2), Cymol-sulfinsäure-(2)** $C_{10}H_{14}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cymol-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Erwärmen mit Wasser und Zinkstaub (BERGER, *B.* **10**, 977). — Hellgelber Sirup. Schwer löslich in Wasser. — $KC_{10}H_{13}O_2S + 3^1/_2H_2O$. Krystalle. — $Cu(C_{10}H_{13}O_2S)_2$ (bei 100°). Hellgrüner Niederschlag. — $AgC_{10}H_{13}O_2S$. — $Pb(C_{10}H_{13}O_2S)_2$ (bei 100°).

CH_3, SO_2H, $CH(CH_3)_2$

3. Monosulfinsäure $C_nH_{2n-8}O_2S$.

Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfinsäure-(5), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfinsäure-(5), ar. Tetrahydronaphthalin-α-sulfinsäure $C_{10}H_{12}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem ar. Tetrahydro-α-naphthylamin bei der Einw. von SO_2 und Kupferpulver (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* **85**, 757). — Nadeln (aus SO_2-haltigem Wasser). Zersetzungspunkt: 103—105°. — Wird durch alkal. $KMnO_4$-Lösung zu ar. Tetrahydronaphthalin-α-sulfonsäure (Syst. No. 1524) oxydiert.

SO_2H, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2

4. Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-12}O_2S$.

Sulfinsäuren $C_{10}H_8O_2S$.

1. ***Naphthalin-sulfinsäure-(1), α-Naphthalinsulfinsäure*** $C_{10}H_8O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2H$. *B.* Man leitet in ein Gemisch von Naphthalin, $AlCl_3$ und CS_2 bei 0° HCl und dann SO_2; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3319). Man trägt α-Naphthalinsulfochlorid (Syst. No. 1526) langsam in einen anfangs gelinde erwärmten Brei aus Alkohol und überschüssigem Zinkstaub ein (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 95). Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine heiße äther. Lösung von α-Naphthalinsulfochlorid (GESSNER, *B.* **9**, 1500). Durch Einw. von Alkalien auf Naphthalinsulfhydroxamsäure (Syst. No. 1526) (ANGELI, ANGELICO, SCURTI, *R. A. L.* [5] **11** I, 558; *G.* **33** II, 306; ANGELI, Privatmitteilung). Beim Eintragen einer abgekühlten salzsauren Lösung von diazotiertem α-Naphthylamin in eine mit Kupferpaste versetzte, konz. Lösung von schwefliger Säure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1141). Aus α-Naphthylmagnesiumhalogenverbindungen und SO_2 in Äther (ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2154). — Nadeln (aus Wasser). F: 84—85° (O., RÖ., TR.), 85° (KN., KE.), 98—99° (THOMAS, *Soc.* **95**, 344), 104° (HINSBERG, *B.* **50** [1917], 472 Anm.). Schwer löslich in Äther und in salzsäurehaltigem Wasser, weit leichter in reinem Wasser, mäßig löslich in Alkohol (GE.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich allmählich blau, dann schmutzig olivgrün (O., RÖ., TR.). — α-Naphthalinsulfinsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser in α-Naphthalinsulfonsäure und α.α-Dinaphthyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 625)[1]) (O., RÖ., TR.). Wird durch verd. Salzsäure bei 180° in Naphthalin und SO_2 zerlegt (GE.). Beim Behandeln von α-naphthalinsulfinsaurem Natrium mit Bromwasser entsteht α-Naphthalinsulfobromid (O., RÖ., TR.). Analog reagiert Jod in alkoh. Lösung (O., RÖ., TR.). Bei der Einw. von S_2Cl_2 auf α-naphthalinsulfinsaures Natrium entsteht neben anderen Produkten Di-α-naphthalinsulfonyl-trisulfid $(C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2S_3$ (Syst. No. 1526) (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 121). Aus α-naphthalinsulfinsaurem Natrium und SCl_2 erhält man Di-α-naphthalinsulfonyl-sulfid $(C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2S$ (Syst. No. 1526) (TR., H., *J. pr.* [2] **60**, 126). Gibt man zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. α-Naphthalinsulfinsäure in wenig Sodalösung 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und einen Überschuß verd. Schwefelsäure, so erhält man Di-α-naphthalinsulfonyl-hydroxylamin (Syst. No. 1526) (ANGELI, ANGELICO, SCURTI). α-Naphthalinsulfinsäure gibt bei der Reduktion mit Zn + HCl α-Naphthylmercaptan (Bd. VI, S. 621) und wenig α.α-Dinaphthyldisulfid (Bd. VI, S. 625) (O., RÖ., TR.). α-Naphthalinsulfinsaures Natrium gibt beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge CH_3I in alkoh. Lösung Methyl-α-naphthyl-sulfon (Bd. VI, S. 621) (O., RÖ., TR.). α-Naphthalinsulfinsaures Natrium liefert in wenig Methylalkohol mit Chlorameisensäure-methylester α-Naphthalinsulfinsäuremethylester (S. 16) und α.α-Dinaphthyl-disulfoxyd[1]) (O., RÖ., *J. pr.* [2] **47**, 163). — $KC_{10}H_7O_2S + {}^1/_2H_2O$. Schuppen (GE.). — $AgC_{10}H_7O_2S$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GE.). — $Ba(C_{10}H_7O_2S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. 1 Tl. löst sich in 201 Tln. Wasser von 14° oder in 50 Tln. siedendem Wasser (GE.). — $Pb(C_{10}H_7O_2S)_2 + H_2O$.

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

Nadeln. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol (GE.). — $Fe(C_{10}H_7O_2S)_3$. Orangegelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und in ziemlich starken Mineralsäuren (TH.).

α-Naphthalinsulfinsäure-methylester $C_{11}H_{10}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Chlorameisensäuremethylester in Methylalkohol unter Wasserkühlung (OTTO, RÖSSING, *J. pr.* [2] **47**, 163). — Schwach gelbliches Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Petroläther. — $KMnO_4$ oxydiert zu α-Naphthalinsulfonsäure-methylester.

α.α-Dinaphthalinsulfhydroxamsäure, N.N-Di-α-naphthalinsulfonyl-hydroxylamin $C_{20}H_{15}O_5NS_2 = (C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$, s. Syst. No. 1526.

Tri-α-naphthalinsulfonyl-aminoxyd, „Tri-α-naphthalinsulfonyl-hydroxylamin" $C_{30}H_{21}O_7NS_3 = (C_{10}H_7 \cdot SO_2)_3NO$ s. Syst. No. 1526.

4(?)-Chlor-naphthalin-sulfinsäure-(1) $C_{10}H_7O_2ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer äther. Lösung von Chlornaphthalinsulfobromid (Syst. No. 1526) [erhalten bei der Einw. von PCl_5 auf das Natriumsalz der 4-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1)] mit Natriumamalgam (GESSNER, *B.* **9**, 1504). — Nadeln (aus Alkohol). — $Ba(C_{10}H_6O_2ClS)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Schuppen. In Alkohol fast unlöslich.

8-Nitro-naphthalin-sulfinsäure-(1) $C_{10}H_7O_4NS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid (Syst. No. 1526) mit 20 ccm einer 30%igen Kaliumsulfitlösung und 4 g K_2CO_3 auf 50° (ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 306). — Zerfällt beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure im Dampfstrome in 1-Nitro-naphthalin und SO_2. Charakteristische Reaktion: E., S., *A.* **275**, 309. — $KC_{10}H_6O_4NS + 2H_2O$. Goldglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_6O_4NS)_2 + 6H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — p-Toluidinsalz s. Syst. No. 1683.

2. ***Naphthalin-sulfinsäure-(2), β-Naphthalinsulfinsäure*** $C_{10}H_8O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2H$. *B.* Beim langsamen Eintragen von β-Naphthalinsulfochlorid (Syst. No. 1526) in einen anfangs gelinde erwärmten Brei aus Alkohol und überschüssigem Zinkstaub (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 95). Beim Eintragen von Natriumamalgam in die äther. Lösung von β-Naphthalinsulfochlorid (GESSNER, *B.* **9**, 1502). Beim Eintragen einer abgekühlten salzsauren Lösung von diazotiertem β-Naphthylamin in eine mit Kupferpaste versetzte, konz. Lösung von schwefliger Säure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1141). — Nadeln. F: 105° (GE.; O., RÖ., TR.). Löslich in Alkohol, Äther und Wasser (GE.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich allmählich grün (O., RÖ., TR.). — Läßt sich in trocknem Zustande an der Luft monatelang unverändert aufbewahren (OTTO, *J. pr.* [2] **49**, 386). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in β-Naphthalinsulfonsäure und β.β-Dinaphthyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 663)[1] (O., RÖ., TR.). Wird von verd. Salzsäure bei 150° in Naphthalin und SO_2 zerlegt (GE.). Liefert mit Bromwasser β-Naphthalinsulfobromid (O., RÖ., TR.). Analog reagiert Jod in alkoh. Lösung (O., RÖ., TR.). Behandelt man 2 Mol.-Gew. β-Naphthalinsulfinsäure mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und überschüssiger verd. Schwefelsäure, so erhält man Di-β-naphthalinsulfonyl-hydroxylamin (Syst. No. 1526) (ANGELI, ANGELICO, SCURTI, *G.* **33** II, 309). Gibt bei der Reduktion mit Zn + HCl β-Naphthylmercaptan (Bd. VI, S. 657) und wenig β.β-Dinaphthyldisulfid (Bd. VI, S. 663) (O., RÖ., TR.). β-Naphthalinsulfinsaures Natrium liefert bei der Einw. von S_2Cl_2 Di-β-naphthalinsulfonyl-trisulfid $(C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2S_3$ (Syst. No. 1526), neben anderen Produkten (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 122). Aus β-naphthalinsulfinsaurem Natrium und SCl_2 erhält man Di-β-naphthalinsulfonyl-sulfid $(C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2S$ (Syst. No. 1526) (TR., H., *J. pr.* [2] **60**, 126). Beim Erhitzen von β-naphthalinsulfinsaurem Natrium mit CH_3I entsteht Methyl-β-naphthyl-sulfon (Bd. VI, S. 657) (O., RÖ., TR.). Beim Kochen von β-naphthalinsulfinsaurem Salz mit 1.2-Dibrom-propan in Alkohol unter zeitweiligem Neutralisieren der sauer werdenden Reaktionsflüssigkeit entsteht α.β-Bis-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan (Bd. VI, S. 659) (TROEGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 493). Beim Erhitzen von β-naphthalinsulfinsaurem Salz mit 1.2.3-Tribrom-propan und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° entstehen α.β.γ-Tris-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan (Bd. VI, S. 660), eine Verbindung $C_{23}H_{20}O_4S_2$ (S. 17) und harzige Produkte (TR., AR.). Die Verbindung $C_{23}H_{20}O_4S_2$ wird auch aus β-naphthalinsulfinsaurem Salz und [β.γ-Dibrom-propyl]-β-naphthyl-sulfon (Bd. VI, S. 658) in siedender, neutral gehaltener alkoh. Lösung erhalten (TR., AR.). β-Naphthalinsulfinsaures Natrium liefert in wenig Methylalkohol mit Chlorameisensäuremethylester β-Naphthalinsulfinsäure-methylester (S. 17) und β.β-Dinaphthyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 663)[1] (O., RÖ., *J. pr.* [2] **47**, 157). — $KC_{10}H_7O_2S + {}^1/_2 H_2O$. Schuppen (GE.). — $AgC_{10}H_7O_2S$ (ANGELI, ANGELICO, SCURTI). — $Mg(C_{10}H_7O_2S)_2 + 6H_2O$. Schuppen. In Alkohol leichter löslich als in Wasser (GE.). — $Ca(C_{10}H_7O_2S)_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GE.). — $Ba(C_{10}H_7O_2S)_2$. Nadeln. 1 Tl. löst sich in 21,5 Tln. Wasser von 15°

[1] Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

und in 16 Tln. siedendem Wasser (GE.). — $Fe(C_{10}H_7O_2S)_3$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und in ziemlich starken Mineralsäuren (THOMAS, *Soc.* **95**, 344).

Verbindung $C_{23}H_{20}O_4S_2$. *B.* Beim Kochen von β-naphthalinsulfinsaurem Salz mit [β.γ-Dibrom-propyl]-β-naphthyl-sulfon (Bd. VI, S. 658) in Alkohol unter zeitweiligem Neutralisieren der sauer werdenden Reaktionsflüssigkeit (TROEGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 494). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von β-naphthalinsulfinsaurem Salz mit 1.2.3-Tribrom-propan und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° (TR., AR.). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 157°.

β-Naphthalinsulfinsäure-methylester $C_{11}H_{10}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben β.β-Dinaphthyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 663)[1] bei allmählichem Versetzen eines Breies aus β-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Methylalkohol mit Chlorameisensäuremethylester (OTTO, RÖSSING, *J. pr.* [2] **47**, 157). — Blättchen (aus niedrig siedendem Petroläther). F: 44° (O., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Essigester, schwerer in Petroläther (O., R.). — Zersetzt sich in nicht fest verschlossenen Gefäßen (O., R.). Wird beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Methylalkohol und β-Naphthalinsulfinsäure verseift, die dann in β-Naphthalinsulfonsäure und β.β-Dinaphthyldisulfoxyd übergeht (O., R.). Wird beim Erwärmen mit Kalilauge zu β-Naphthalinsulfinsäure und Methylalkohol verseift (O., R.). Wird in Benzol durch Kaliumpermanganat und verd. Schwefelsäure zu β-Naphthalinsulfonsäure-methylester oxydiert (O., R.). Wird durch Hydrazinhydrat unter Entwicklung von Stickstoff in β.β-Dinaphthyldisulfid (Bd. VI, S. 663) übergeführt (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 189).

β-Naphthalinsulfinsäure-äthylester $C_{12}H_{12}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Chlorameisensäureäthylester in Alkohol (OTTO, RÖSSING, *J. pr.* [2] **47**, 165). — Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. — Wird durch Kalilauge leicht verseift.

β.β-Dinaphthalinsulfhydroxamsäure, N.N-Di-β-naphthalinsulfonyl-hydroxylamin $C_{20}H_{15}O_5NS_2 = (C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$ s. Syst. No. 1526.

5. Monosulfinsäure $C_nH_{2n-14}O_2S$.

Diphenyl-sulfinsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer äther. Lösung von Diphenyl-sulfonsäure-(4)-chlorid (Syst. No. 1527) mit Natriumamalgam (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* **13**, 388). — Krystallpulver. — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entstehen Diphenyl-sulfonsäure-(4) und Tri-[diphenyl-sulfonyl-(4)]-aminoxyd $(C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_3NO$ (Syst. No. 1527).

6. Monosulfinsäure $C_nH_{2n-18}O_2S$.

Anthracen-sulfinsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 8 g Zinkstaub in die erwärmte und mit 5 ccm Wasser versetzte Lösung von 20 g Anthracen-sulfonsäure-(2)-chlorid (Syst. No. 1529) in 100 g Toluol (HEFFTER, *B.* **28**, 2262). Aus Anthracen-sulfonsäure-(2)-chlorid und Natriumsulfitlösung + Natronlauge (H.). — Blättchen (aus Aceton). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in warmem Aceton und Alkohol. — $AgC_{14}H_9O_2S$. Flockiger Niederschlag.

B. Disulfinsäuren.

Disulfinsäuren $C_nH_{2n-6}O_4S_2$.

1. Disulfinsäuren $C_6H_6O_4S_2$.

1. ***Benzol-disulfinsäure-(1.3), m-Benzoldisulfinsäure*** $C_6H_6O_4S_2 = C_6H_4(SO_2H)_2$. *B.* Aus Benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid (Syst. No. 1537) und Zinkstaub unter Wasser (PAULY, *B.* **9**, 1595). — Öl. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Äther

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

(TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 317; vgl. AUTENRIETH, HENNINGS, *B.* **36**, 189). — Das Kaliumsalz der m-Benzoldisulfinsäure gibt in wäßr. Lösung mit Chlor m-Benzoldisulfonsäuredichlorid, mit Brom m-Benzoldisulfonsäuredibromid, mit Jod in Kaliumjodidlösung freie m-Benzoldisulfonsäure (T., M.). Säuert man eine wäßr. Lösung von m-benzoldisulfinsaurem Kalium und salpetrigsaurem Natrium mit verd. Schwefelsäure an, so erhält man die Verbindung $C_6H_5O_5NS_2$ (s. u.) (A., H., *B.* **35**, 1399). m-Benzoldisulfinsäure liefert beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° die Verbindung $C_{12}H_8O_4S_4$ (s. u.) (T., M.). m-Benzoldisulfinsaures Kalium liefert mit Methyljodid in siedendem Alkohol m-Phenylen-bis-methylsulfon (Bd. VI, S. 834) (T., M.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Methylenjodid und Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150° entsteht m-Phenylen-bis-jodmethylsulfon (Bd. VI, S. 835) (A., H., *B.* **35**, 1398). Aus m-benzoldisulfinsaurem Kalium und Chlorameisensäuremethylester in siedendem Alkohol entsteht m-Benzoldisulfinsäuredimethylester (s. u.) (T., M.). — $K_2C_6H_4O_4S_2$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser (OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 449; T., M.). — $BaC_6H_4O_4S_2$ (P.). — $ZnC_6H_4O_4S_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (T., M.).

Verbindung $C_{12}H_8O_4S_4$ (vielleicht m-Phenylenester der Benzol-bis-thiosulfonsäure-(1.3) $C_6H_4{<}{SO_2\cdot S \atop SO_2\cdot S}{>}C_6H_4$). *B.* Aus m-Benzoldisulfinsäure und Wasser im geschlossenen Rohr bei 150° (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 319). — Amorphes Pulver.

Verbindung $C_6H_5O_5NS_2$ (vielleicht N.N-m-Benzoldisulfonyl-hydroxylamin $C_6H_4{<}{SO_2 \atop SO_2}{>}N\cdot OH$). *B.* Durch Zufügen verd. Schwefelsäure zu einer eisgekühlten wäßr. Lösung von m-benzoldisulfinsaurem Kalium und salpetrigsaurem Natrium (AUTENRIETH, HENNINGS, *B.* **35**, 1399). — Nädelchen (aus wenig Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 215°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Äther, Benzol, Eisessig. — Wird beim Kochen mit Wasser in m-Benzoldisulfinsäure und salpetrige Säure gespalten.

m-Benzoldisulfinsäure-dimethylester $C_8H_{10}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des m-benzoldisulfinsauren Kaliums mit Chlorameisensäuremethylester in alkoh. Lösung (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 319). — Hellgelbes dickliches Öl.

2. ***Benzol-disulfinsäure-(1.4), p-Benzoldisulfinsäure*** $C_6H_6O_4S_2 = C_6H_4(SO_2H)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von Zinkstaub in die gekühlte alkoh. Lösung von Benzol-disulfonsäure-(1.4)-dichlorid (Syst. No. 1537) (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 315, 330). — Krystalle. — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit CH_3I in Alkohol p-Phenylenbis-methylsulfon (Bd. VI, S. 868). — $BaC_6H_4O_4S_2$.

2. 1-Methyl-benzol-disulfinsäure-(2.4), Toluol-disulfinsäure-(2.4)

$C_7H_8O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2H)_2$. *B.* Aus Toluol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid (Syst. No. 1537) durch Reduktion mit Zinkstaub und Wasser auf dem Wasserbade (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 332). — Öl. Leicht löslich in Wasser. — Die Einw. von Chlor bezw. Brom auf das Kaliumsalz führt zu dem Dichlorid bezw. Dibromid der Toluol-disulfonsäure-(2.4); die Einw. von Jodjodkaliumlösung auf das Kaliumsalz liefert die freie Toluol-disulfonsäure-(2.4). Beim Erhitzen der Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit Wasser im geschlossenen Rohr im Wasserbade werden Toluol-disulfonsäure-(2.4) und die Verbindung $C_{14}H_{12}O_4S_4$ (s. u.) gebildet. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Methyljodid in Alkohol entsteht 2.4-Bismethylsulfon-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 873). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Chlorameisensäuremethylester wird Toluol-disulfinsäure-(2.4)-dimethylester (s. u.) gebildet. — $Na_2C_7H_6O_4S_2$. Krystalle. — $K_2C_7H_6O_4S_2$. Krystalle. — $BaC_7H_6O_4S_2$. Krystalle. — $ZnC_7H_6O_4S_2$. Nadeln.

Verbindung $C_{14}H_{12}O_4S_4$ (vielleicht Toluylenester der Toluol-bis-thiosulfonsäure-(2.4) $CH_3\cdot C_6H_3{<}{SO_2\cdot S \atop SO_2\cdot S}{>}C_6H_3\cdot CH_3$). *B.* Aus Toluol-disulfinsäure-(2.4) und Wasser im Wasserbade im geschlossenen Rohr; daneben entsteht Toluol-disulfonsäure-(2.4) (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 334). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser.

Toluol-disulfinsäure-(2.4)-dimethylester $C_9H_{12}O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit Chlorameisensäuremethylester in Alkohol auf dem Wasserbade (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 335). — Gelbliches zähes Öl.

C. Oxy-sulfinsäuren.

1. Sulfinsäuren des Oxybenzols $C_6H_6O = HO \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 110).

1-Methoxy-benzol-sulfinsäure-(2), o-Anisolsulfinsäure $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Durch Eintragen von Kupferpulver in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte schwefelsaure Lösung von diazotiertem o-Anisidin (GATTERMANN, *B.* **32**, 1142; BAYER & Co., D. R. P. 95830; *C.* **1898** I, 813). Man diazotiert o-Anisidin in salzsaurer wäßr.-alkoh. Lösung, versetzt die Diazoniumsalzlösung mit 25%iger alkoholischer schwefliger Säure und dann mit konz. wäßr. $CuSO_4$-Lösung und trägt in das auf 30° erwärmte Gemisch eine Natriumdisulfitlösung ein (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 130119; *C.* **1902** I, 960). — Nadeln (aus Wasser). F: 98—99° (GA.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in CS_2 und Ligroin (BAYER & Co.).

1-Äthoxy-benzol-sulfinsäure-(2), o-Phenetolsulfinsäure $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Kupferpulver in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte schwefelsaure Lösung von diazotiertem o-Phenetidin (GATTERMANN, *B.* **32**, 1143). — Nadeln (aus Wasser). F: 91—92°.

N.N-Bis-[1-methoxy-benzol-sulfonyl-(2)]-hydroxylamin, N.N-Di-[o-anisol-sulfonyl]-hydroxylamin $C_{14}H_{15}O_7NS_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$ s. Syst. No. 1551.

1-Methoxy-benzol-sulfinsäure-(4), p-Anisolsulfinsäure $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Man leitet SO_2 in ein Gemisch von Anisol, $AlCl_3$ und CS_2 bei höchstens —12°; man gießt auf Eis und macht mit Soda alkalisch (KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3320). Durch Diazotierung von p-Anisidin in salzsaurer Lösung und Eintragen von Kupferpulver in die mit SO_2 gesättigte Diazoniumsalzlösung bei 0° bis 5° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1143). — Nadeln (aus Wasser). F: 97—98° (G.).

1-Äthoxy-benzol-sulfinsäure-(4), p-Phenetolsulfinsäure $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Durch Eintragen von Kupferpulver in eine schwefelsaure, mit SO_2 gesättigte Lösung von diazotiertem p-Phenetidin (GATTERMANN, *B.* **32**, 1144). — Blätter (aus Wasser). F: 104°.

N.N-Bis-[1-äthoxy-benzol-sulfonyl-(4)]-hydroxylamin, N.N-Di-[p-phenetol-sulfonyl]-hydroxylamin $C_{16}H_{19}O_7NS_2 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$ s. Syst. No. 1551.

Diphenylsulfid-disulfinsäure-(4.4') $C_{12}H_{10}O_4S_3 = S(C_6H_4 \cdot SO_2H)_2$. *B.* Aus Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid (Syst. No. 1551) durch Reduktion mit Zinkstaub und Wasser (BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* **22**, 360). — Blättchen. Schmilzt bei 107° unter Gelbfärbung und zersetzt sich gegen 110°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser und Äther, löslich in Alkohol. — Wird durch Zink und Salzsäure zu 4.4'-Disulfhydryl-diphenylsulfid (Bd. VI, S. 869) reduziert.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-ditellurtrisulfid (?), 4.4'-Dimethoxy-diphenylditellur-trisulfid (?) $C_{14}H_{14}O_2S_3Te_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(:S)]_2S$ (?) s. Bd. VI, S. 870.

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-ditellurtrisulfid (?), 4.4'-Diäthoxy-diphenylditellur-trisulfid (?) $C_{16}H_{18}O_2S_3Te_2 = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(:S)]_2S$ (?) s. Bd. VI, S. 870.

2. Sulfinsäure des 4-Oxy-1-methyl-benzols $C_7H_8O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 389).

4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfinsäure-(3), p-Kresolmethyläther-sulfinsäure-(2) [1] $C_8H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Methyl-p-kresyl-äther mit SO_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 0°; man zerlegt mit Eis und Salzsäure (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 758). Durch Diazotierung von 4-Methoxy-3-amino-1-methyl-benzol in schwefelsaurer Lösung und Eintragen von Kupferpulver in die eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte Diazoniumsalzlösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1144). — Nadeln (aus Wasser). F: 97° (GATT.), 96—97° (S., LE R.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine hellblaue Lösung (S., LE R.). — Wird in alkal. Lösung von $KMnO_4$ zu 4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) oxydiert (S., LE R.).

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, SO_2H rechts, $O \cdot CH_3$ unten)

[1]) *Bezifferung des p-Kresols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.*

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SOCl$. *B.* Aus 4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfinsäure-(3) und $SOCl_2$ (HILDITCH, SMILES, *B.* 41, 4115). — Nadeln. Verflüssigt sich zwischen 70° und 73°.

3. Sulfinsäure des 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzols $C_8H_{10}O = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Bd. VI, S. 492).

5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfinsäure-(2), [symm.-m-Xylenolmethyläther]-sulfinsäure-(4)[1] $C_9H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol mit SO_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 0°; man zerlegt mit Eis (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 761). — Nadeln (aus Wasser). F: 94—95°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

(Formel: Benzolring mit CH_3, SO_2H, $CH_3 \cdot O$ —, — CH_3)

D. Oxo-sulfinsäuren.

1. Sulfinsäure des Camphers $C_{10}H_{16}O$ (Bd. VII, S. 101).

[d-Campher]-sulfinsäure-(6 oder 1[1]), [d-Campher]-β-sulfinsäure $C_{10}H_{16}O_3S$ =

$$\begin{array}{ccc} HO_2S \cdot HC - C(CH_3) - CO & & H_2C - C(CH_2 \cdot SO_2H) - CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 & \text{oder} & | \quad C(CH_3)_2 \\ H_2C - CH ——— CH_2 & & H_2C - CH ——— CH_2 \end{array}$$

B. Aus 20 g Campher-β-sulfonsäure-chlorid (Syst. No. 1572) durch Zugabe zu einer Suspension von überschüssigem Zinkstaub in 200 ccm absol. Alkohol (SMILES, HILDITCH, *Soc.* **91**, 522). — Nadeln. F: 63—64°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{19}$: —72,7° (in Wasser; c = 1,606). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Campher-β-sulfonsäure und Dicampheryldisulfon (Bd. VIII, S. 13). — $NaC_{10}H_{15}O_3S + H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{19}$: —58,2° [in Wasser; c = 0,885 (wasserfreies Salz)]. — Silbersalz. Prismen. Löslich in Wasser. — $Zn(C_{10}H_{15}O_3S)_2$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser. $[\alpha]_D^{19}$: —68,25° (in Wasser; c = 4,00).

2. Sulfinsäure des Benzaldehyds $C_7H_6O = OHC \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 174).

4-Brom-benzaldehyd-sulfinsäure-(3) $C_7H_5O_3BrS = OHC \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2H$. *B.* Man läßt auf 4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3) PCl_5 einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt (Gemisch von Säuremono- und -dichloriden) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub; man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtriert von dem Zinkstaub ab, wäscht diesen mit heißem Alkohol und dampft den Alkohol ab; den Rückstand nimmt man in wenig Wasser auf, versetzt mit Salzsäure und zieht den Niederschlag und die Lösung mit Äther aus. Man dampft die äther. Lösung ein. Den Rückstand der äther. Lösung kocht man mit Wasser auf. Hierbei scheidet sich die 4-Brom-benzaldehyd-sulfinsäure-(3) als Öl ab, während die 4-Brom-benzoesäure-sulfinsäure-(3) (S. 21) im heißen Wasser gelöst bleibt und beim Erkalten der Lösung in Nadeln auskrystallisiert. Die als Öl abgeschiedene 4-Brom-benzaldehyd-sulfinsäure-(3) wird durch Überführung in das Bariumsalz gereinigt (BÖTTINGER, *A.* **191**, 26). — Spieße. F: 131°. — Löst sich in konzentriertem warmem Natriumdisulfit unter Bildung eines bei 75° schmelzenden, in Nadeln krystallisierenden Doppelsalzes. — $Ba(C_7H_4O_3BrS)_2 + 5H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

[1]) Bezifferung des symm. m-Xylenols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 492.

E. Sulfinsäuren der Carbonsäuren.

Sulfinsäuren der Monocarbonsäuren.

a) Sulfinsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Sulfinsäuren der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

Benzoesäure-sulfinsäure-(2), Benzoesäure-o-sulfinsäure $C_7H_6O_4S = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von Kupferpulver in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte, schwefelsaure Lösung von diazotierter 2-Amino-benzoesäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1144). — Drusenförmig vereinigte Nadeln (aus Eisessig oder verd. Alkohol). Färbt sich gegen 200° gelb und ist bei 270° noch nicht geschmolzen (DAVIS, SMILES, *Soc.* **97** [1910], 1295).

Benzoesäuremethylester-o-sulfinsäure $C_8H_8O_4S = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem Anthranilsäuremethylester mit alkoh. schwefliger Säure und Kupfersulfat (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 122567; *C.* **1901** II, 447). Man diazotiert Anthranilsäuremethylester in alkoh. salzsaurer Lösung mit $NaNO_2$ bei 0—5°, mischt unter Abkühlung mit Natriumdisulfitlösung, fügt eine alkoh. Lösung von SO_2 und dann bei ca. 10° eine konz. Lösung von Kupfersulfat hinzu (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 130119; *C.* **1902** I, 959). — F: 98—99°. — Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Suspension der Säure oder in die wäßr. Lösung ihres Natriumsalzes entsteht Benzoesäuremethylester-o-sulfochlorid (Syst. No. 1585) (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 124407; *C.* **1901** II, 961). Überführung in Benzoesäuremethylester-o-sulfamid (Syst. No. 1585) bezw. in Saccharin (Syst. No. 4277) durch Behandlung mit Chlor in ammoniakalischer wäßrig-alkoholischer Lösung bei 40°; Basler Chem. Fabr., D. R. P. 122567.

Benzonitril-o-sulfinsäure, o-Cyan-benzolsulfinsäure $C_7H_5O_2NS = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 15 g o-Cyan-benzolsulfochlorid (Syst. No. 1585) durch Reduktion mit 10 g Zinkstaub und 40 ccm siedendem Wasser (WALKER, SMITH, *Soc.* **89**, 355). — Nadeln (aus Eisessig + Wasser). Erweicht bei 220°, schmilzt bei 226,5—228°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, leicht in heißem Eisessig. — Natriumsalz. Wasserhaltige Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Benzoesäure-sulfinsäure-(3), Benzoesäure-m-sulfinsäure $C_7H_6O_4S = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der Benzoesäure-o-sulfinsäure (s. o.) (GATTERMANN, *B.* **32**, 1145). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 197—198°.

4-Brom-benzoesäure-sulfinsäure-(3) $C_7H_5O_4BrS = HO_2S \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* s. bei 4-Brom-benzaldehyd-sulfinsäure-(3) (S. 20). — Nadeln (aus einer mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten, heißen, wäßr. Lösung). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 245° (BÖTTINGER, *A.* **191**, 24). — $Ca(C_7H_4O_4BrS)_2 + 8H_2O$. — $Ba(C_7H_4O_4BrS)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $BaC_7H_3O_4BrS$. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. Sulfinsäuren der Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. ***Sulfinsäure der 2-Methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 462).

4-Chlor-2-methyl-benzonitril-sulfinsaure-(6), 5-Chlor-2-cyan-toluol-sulfinsäure-(3) $C_8H_6O_2NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man stellt aus diazotierter 5-Chlor-2-amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Cuprocyanid die 5-Chlor-2-cyan-toluol-sulfonsäure-(3) dar, führt die Säure durch PCl_5 in das 5-Chlor-2-cyan-toluol-sulfochlorid-(3) über und reduziert dieses mit Zinkstaub und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 216269; *C.* **1909** II, 1951). — Weißes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — Wird von sauren Reduktionsmitteln in 4-Chlor-6-mercapto-o-toluylsäure (Bd. X, S. 218) übergeführt.

(Formel: Benzolring mit CN oben, CH_3 rechts, HO_2S links, Cl unten)

2. ***Sulfinsäure der 4-Methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 483).

4-Methyl-benzonitril-sulfinsäure-(2), 4-Cyan-toluol-sulfinsäure-(3) $C_8H_7O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Cyan-toluol-sulfochlorid-(3) (Syst. No. 1585a), Zinkstaub und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 216269; *C.* **1909** II, 1951). — Bei Einw. von sauren Reduktionsmitteln entsteht 2-Mercapto-p-toluylsäure (Bd. X, S. 237).

CN, SO_2H, CH_3

3. Sulfinsäure der 2.4-Dimethyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 531).

2.4-Dimethyl-benzonitril-sulfinsäure-(6), 4-Cyan-m-xylol-sulfinsäure-(5) $C_9H_9O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzonitril-sulfochlorid-(6) durch Reduktion mit Zinkstaub und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 216269; *C.* **1909** II, 1951). — Weißes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — Wird durch saure Reduktionsmittel in 6-Mercapto-asymm.-m-xylylsäure (Bd. X, S. 264) übergeführt.

CN, HO_2S, CH_3, CH_3

b) Sulfinsäuren einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-14}O_2$.

Sulfinsäuren der Naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 647).

Naphthonitril-(1)-sulfinsäure-(2), 1-Cyan-naphthalin-sulfinsäure-(2) $C_{11}H_7O_2NS$ $HO_2S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Aus 1-Cyan-naphthalin-sulfochlorid-(2) durch Reduktion mit Zinkstaub und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 216269; *C.* **1909** II, 1951). — Weißes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — Wird durch saure Reduktionsmittel in 2-Mercapto-naphthoesäure-(1) (Bd. X, S. 329) übergeführt.

Naphthonitril-(1)-sulfinsäure-(8), 1-Cyan-naphthalin-sulfinsäure-(8) $C_{11}H_7O_2NS = HO_2S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Aus 1-Cyan-naphthalin-sulfochlorid-(8) durch Reduktion mit Zinkstaub und Wasser (H. F., D. R. P. 216269; *C.* **1909** II, 1951). — Weißes Pulver. Schwer löslich in Wasser. Wird durch saure Reduktionsmittel in 8-Mercapto-naphthoesäure-(1) übergeführt.

VI. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n}O_3S$.

1. Cyclopentansulfonsäure $C_5H_{10}O_3S = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot SO_3H$. *B.* Man verdünnt 22 g Cyclopentylbromid (Bd. V, S. 19) mit 100 ccm Äther, fügt 3,5 g Magnesiumspäne hinzu, sättigt unter Kühlung mit Schwefeldioxyd und oxydiert das entstehende cyclopentansulfinsaure Magnesium mit Permanganat (BORSCHE, LANGE, *B.* **40**, 2221). Aus Cyclopentansulfonsäurechlorid (s. u.) und warmem Wasser (B., L.). — Farblose, sehr hygroskopische Krystallmasse. — $KC_5H_9O_3S$. Krystallblättchen (aus absol. Alkohol).

Chlorid $C_5H_9O_2ClS = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Cyclopentansulfonsäure, suspendiert in Petroläther, und PCl_5 (B., L., *B.* **40**, 2222). — Farbloses schweres Öl vom Geruch der Sulfonsäurechloride.

2. Cyclohexansulfonsäure, Hexahydrobenzolsulfonsäure $C_6H_{12}O_3S = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot SO_3H$. *B.* Man leitet in eine aus 30 g Cyclohexylchlorid (Bd. V, S. 21), 6 g Magnesiumspänen und 200 ccm Äther erhaltene Lösung Schwefeldioxyd, zersetzt mit Eiswasser, engt die wäßr. Lösung bis zur Krystallisation des cyclohexansulfinsauren Magnesiums ein, filtriert die Krystalle ab, löst sie in Wasser und oxydiert mit konz. $KMnO_4$-Lösung; beim Eindampfen der von MnO_2 befreiten Lösung scheidet sich zunächst Dicyclohexylsulfon, dann das Kaliumsalz der Säure ab; dieses gibt mit PCl_5 Cyclohexansulfonsäurechlorid, das bei mehrtägigem Digerieren mit Wasser Cyclohexansulfonsäure liefert (BORSCHE, LANGE, *B.* **38**, 2766). — Fast farblose, hygroskopische Krystallmasse (aus wenig absol. Alkohol). F: 90—92°. — $KC_6H_{11}O_3S$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser.

Äthylester $C_8H_{16}O_3S = C_6H_{11} \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim 1-stdg. Kochen von Cyclohexansulfonsäurechlorid mit einer Lösung von Natrium in absol. Alkohol (B., L., *B.* **38**, 2768). — Fast geruchloses Öl. Kp_{18}: 150—151°. Zersetzt sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck.

Chlorid $C_6H_{11}O_2ClS = C_6H_{11} \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von cyclohexansulfonsaurem Kalium mit PCl_5 auf dem Wasserbade (B., L., *B.* **38**, 2767). — Öl. Kp_{15}: 127—128°; schwerer als Wasser; reizt die Augenschleimhäute; zersetzt sich bei längerem Sieden allmählich; wird durch Wasser langsam angegriffen unter Bildung von Cyclohexansulfonsäure (B., L., *B.* **38**, 2768). Wird durch Zinn und Salzsäure in der Wärme zu Cyclohexylmercaptan (Bd. VI, S. 8) reduziert (B., L., *B.* **38**, 2768; **39**, 393).

3. 1-Methyl-cyclohexan-sulfonsäure-(3), Hexahydrotoluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_{14}O_3S = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem zugehörigen Chlorid (S. 24) bei mehrtägigem Erwärmen mit Wasser (BORSCHE, LANGE, *B.* **40**, 2223). Man

leitet in eine aus 132 g 3-Chlor-1-methyl-cyclohexan (Bd. V, S. 31), 24 g Magnesiumspänen und 750 ccm Äther bereitete Lösung Schwefeldioxyd ein, scheidet aus dem so entstandenen Magnesiumsalz der 1-Methyl-cyclohexan-sulfinsäure-(3) die Sulfinsäure mit Schwefelsäure ab, führt sie in ihr Kaliumsalz über und oxydiert mit Permanganat (B., L.). — Farblose hygroskopische Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 93—94°. — $KC_7H_{13}O_3S$. Krystalle (aus Wasser oder absol. Alkohol).

Chlorid $C_7H_{13}O_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1-Methyl-cyclohexan-sulfonsäure-(3), suspendiert in Ligroin, mit PCl_5 (B., L., *B.* **40**, 2223). — Schwach gelbliches, in Wasser untersinkendes Öl. Kp_{14}: 143—144° (geringe Zersetzung).

2. Monosulfonsäure $C_nH_{2n-2}O_3S$.

1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-sulfonsäure-(2), Camphan-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{18}O_3S$ = $H_2C—C(CH_3)—CH \cdot SO_3H$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH_2$

Bromid $C_{10}H_{17}O_2BrS = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH \cdot SO_2Br \\ CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Camphan-sulfinsäure-(2) und Brom in verd. Kalilauge unter Kühlung (Borsche, Lange, *B.* **39**, 2349). — Fast geruchloses, schweres Öl. — Zerfällt bei der Destillation, selbst im Vakuum. Gibt mit NH_3 das Amid (s. u.). Liefert mit Sn und HCl Thioborneol (Bd. VI, S. 90). Gibt mit Kalilauge das Kaliumsalz der „Camphanhydratsulfonsäure" (S. 1).

Amid $C_{10}H_{19}O_2NS = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH \cdot SO_2 \cdot NH_2 \\ CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in eine äther. Lösung von Camphan-sulfonsäure-(2)-bromid (B., L., *B.* **39**, 2350). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 122—123°.

3. Monosulfonsäure $C_nH_{2n-4}O_3S$.

„Camphensulfonsäure" $C_{10}H_{16}O_3S = C_{10}H_{15} \cdot SO_3H$. Es ist ungewiß, ob die von Lapworth, Kipping (*Soc.* **69**, 1547) als „α- u. β-Chlorcamphensulfonsäure" bezeichneten Säuren das gleiche Kohlenstoffgerüst haben und ob dieses Gerüst das des Camphens (Bd. V, S. 156) ist.

„α-Chlorcamphensulfonsäure" $C_{10}H_{15}O_3ClS = C_{10}H_{14}Cl \cdot SO_3H$. *B.* Man läßt auf je 50 g d-Campher 20 Sekunden lang ca. 100 g rauchende Schwefelsäure (15% SO_3) einwirken, gießt auf Eis, behandelt die filtrierte wäßr. Lösung nach Verjagen des gelösten SO_2 mit Kalkmilch, dann mit CO_2, dampft das Filtrat zu kleinem Volumen ein, verdünnt nach Entfernung des ausgeschiedenen Calciumsulfats mit Wasser, setzt mit Natriumcarbonat um und dampft das Fitrat zur Trockne; aus dem zurückbleibenden rohen Natriumsalz erhält man durch Behandeln mit PCl_5 ein Gemisch von Sulfonsäurechloriden, das man durch folgeweise Extraktion mit Petroleumfraktionen von steigenden Siedetemperaturen fraktioniert, wobei sich die beiden „Chlorcamphensulfonsäurechloride" in niedriger siedenden Fraktionen anreichern; zur Darstellung der entsprechenden Sulfonsäuren kocht man die Chloride mit Barytwasser und säuert die Bariumsalzlösungen mit H_2SO_4 an (Kipping, Pope, *Soc.* **63**, 549; L., K., *Soc.* **69**, 1549). — Blättchen (aus Benzol). Wird beim Erhitzen dunkelbraun und bläht sich bei 264—265° auf. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Verkohlt beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Schmeckt in wäßr. Lösung bitter zusammenziehend. — Natriumsalz. Pyramiden (aus verdunstendem Wasser). Unlöslich in Aceton, löslich in Alkohol. — Kaliumsalz. Prismen (aus Wasser). Rhombisch. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aceton und Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_{14}O_2Cl_2S = C_{10}H_{14}Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* s. o. bei der Säure. — Dimorph. Trikline Tafeln (aus kaltem Methylalkohol) oder Prismen (aus Chloroform oder Petroläther), F: 83—84°; rhombische Tafeln oder Pyramiden (aus heißem Methylalkohol), F: 87—88°; die trikline Form geht beim Aufbewahren oder Schmelzen in die rhombische Form über (L., K., *Soc.* **69**, 1553; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 720). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Aceton und Essigester, etwas weniger in kaltem Ligroin (L., K.). Optisch inaktiv (L., K.). — Schwer oxydierbar, wird durch minutenlanges Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) nicht

angegriffen; zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, wird aber von Alkalien leicht verseift; zerfällt beim Erhitzen für sich auf 160—180° oder bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 130—140° in SO_2 und „α-Dichlorcamphen“ (Bd. V, S. 165) (L., K.).

Amid $C_{10}H_{16}O_2NClS = C_{10}H_{14}Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln des Chlorids mit konz. wäßr. Ammoniak (L., K., *Soc.* **69**, 1555). — Blättchen (aus Alkohol), gefiederte Krystalle (aus Chloroform mit Petroläther). F: 161—162°. Schwer löslich in Chloroform und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester. — Sehr beständig gegen Reduktionsmittel.

„β-Chlorcamphensulfonsäure“ $C_{10}H_{15}O_3ClS = C_{10}H_{14}Cl \cdot SO_3H$. *B.* s. im Artikel „α-Chlorcamphensulfonsäure“. — Vierseitige Blättchen (aus Benzol oder Äther), Nadeln (aus Petroläther); krystallisiert aus Wasser in anscheinend wasserhaltigen Blättchen (L., K., *Soc.* **69**, 1563). Schmilzt wasserfrei bei 78—79°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, weniger leicht in Chloroform und Benzol, mäßig in Petroläther (L., K.). — Zersetzt sich bei ca. 142° unter Gasentwicklung; beim Eindampfen mit Salzsäure entsteht „β-Chlorcamphensulfolacton“ (s. u.) (L., K.). — Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, unlöslich in Aceton (L., K.). — Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol (L., K.). — Bariumsalz. Nadeln oder sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton (L., K.).

„β-Chlorcamphensulfolacton“ $C_{10}H_{15}O_3ClS = C_{10}H_{15}Cl\langle{}^{SO_2}_{O}\rangle$. *B.* Beim Abdampfen von „β-Chlorcamphensulfonsäure“ (s. o.) mit Salzsäure (L., K., *Soc.* **69**, 1564). — Nädelchen oder Tafeln (aus Methylalkohol). F: 183,5—184,5°. Unlöslich in Wasser und Soda, schwer löslich in kaltem Methylalkohol, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton. — Wird durch Aufkochen mit Salpetersäure nicht verändert.

Chlorid der „β-Chlorcamphensulfonsäure“ $C_{10}H_{14}O_2Cl_2S = C_{10}H_{14}Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* siehe im Artikel „α-Chlorcamphensulfonsäure“. — Tafeln (aus Petroläther), Nadeln (aus Methylalkohol). F: 83—84°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; viel leichter löslich als das α-Chlorid; fast unbegrenzt löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, leicht in Petroläther, löslich in Methylalkohol; optisch inaktiv (L., K., *Soc.* **69**, 1560).

Amid der „β-Chlorcamphensulfonsäure“ $C_{10}H_{16}O_2NClS = C_{10}H_{14}Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit kaltem wäßr. Ammoniak (L., K., *Soc.* **69**, 1561). — Tafeln (aus Alkohol). F: 156—157°. Sublimierbar. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, viel löslicher in Petroläther als das α-Amid.

4. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

Übersicht über die Methoden der Sulfurierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, der Isolierung und Trennung der entstandenen Sulfonsäuren: WICHELHAUS, Sulfurieren, Alkalischmelze der Sulfonsäuren, Esterifizieren [Leipzig 1911], S. 43ff.; G. COHN in ULLMANN's Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. XI [Berlin-Wien 1922], S. 64ff.; LASSAR-COHN, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 5. Aufl. [Leipzig 1923], Spezieller Teil, S. 919ff.; STEINKOPF in HOUBEN, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Leipzig 1923], S. 977ff. Reaktionskinetik der Sulfurierung: MARTINSEN, *Ph. Ch.* **62**, 713.

Leitfähigkeit aromatischer Sulfonsäuren: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76; WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 339; WEGSCHEIDER, LUX, *M.* **30**, 411.

Aromatische Sulfonsäuren bezw. ihre Salze werden durch Einleiten von Wasserdampf in das auf entsprechende Temperatur erhitzte Gemisch mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure in Benzolkohlenwasserstoff und Schwefelsäure gespalten; vgl. dazu ARMSTRONG, MILLER, *Soc.* **45**, 148; FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* [2] **42**, 66; *C. r.* **109**, 95; KELBE, *B.* **19**, 92; FOURNIER, *Bl.* [3] **7**, 652. Über den zeitlichen Verlauf der Spaltung aromatischer Sulfonsäuren in Kohlenwasserstoff und H_2SO_4 durch Erhitzen mit starken Säuren verschiedener Konzentration vgl. CRAFTS, *B.* **34**, 1350; *Bl.* [4] **1**, 917.

Verseifung aromatischer Sulfonsäureester: KASTLE, MURRILL, *Am.* **17**, 292; KASTLE, MURRILL, FRAZER, *Am.* **19**, 894; WEGSCHEIDER, *Ph. Ch.* **41**, 53; WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* **23**, 1097; PRAETORIUS, *M.* **26**, 1; **27**, 465; **28**, 767.

Salzbildungsvermögen aromatischer Sulfonsäureamide in wäßr. Lösung: HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3157.

Thiosulfonsäuren. Als Thiosulfonsäureester $R \cdot SO_2 \cdot S \cdot R$ werden neuerdings von SMILES, GIBSON, *Soc.* **125** [1924], 176; MILLER, SMILES, *Soc.* **127** [1925], 224 und GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47** [1925], 851, im Einklang mit der ursprünglichen Formulierung

von OTTO (*B.* **15**, 121), die von HINSBERG (*B.* **41**, 2836, 4294) als Disulfoxyde der Formel: R·SO·SO·R angesehenen und daher in Bd. I und Bd. VI dieses Handbuches eingeordneten Verbindungen aufgefaßt.

1. Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3H$.

Bildung.

Entsteht neben Diphenylsulfon bei der Behandlung von Benzol mit rauchender Schwefelsäure (MITSCHERLICH, *Ann. der Physik* **31** [1834], 283, 628; *A.* **12**, 308) oder mit konz. Schwefelsäure (FREUND, *A.* **120**, 77; STENHOUSE, *A.* **140**, 285; MICHAEL, ADAIR, *B.* **10**, 585). Geschwindigkeit der Bildung der Benzolsulfonsäure aus Benzol und Schwefelsäure: MARTINSEN, *Ph. Ch.* **59**, 620. Entsteht ferner beim Eintragen von gepulvertem Nitryltetrasulfat $(O_2N \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2)_2O$ in Benzol, neben Nitrobenzol oder beim Übergießen von Nitryltetrasulfat mit Benzol, neben m-Dinitrobenzol (PICTET, KARL, *C. r.* **145**, 239; *Bl.* [4] **3**, 1117). Aus Benzol und Schwefelsäure in Gegenwart von Jod bei 150°, neben anderen Produkten (NEUMANN, *A.* **241**, 84). Durch Erhitzen von Jodbenzol mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 170—180°, neben anderen Produkten (NEU., *A.* **241**, 41). Benzolsulfonsaures Quecksilber bildet sich aus Quecksilberdiphenyl und Schwefelsäureanhydrid (R. OTTO, *J. pr.* [2] **1**, 183). Benzolsulfonsäure entsteht beim Eintragen einer Lösung von Benzoldiazoniumsulfat in ein erwärmtes Gemisch von Cuprohydroxyd und wäßriger schwefliger Säure (LANDSBERG, *B.* **23**, 1454). Bei der Oxydation von Thiophenol bezw. Diphenyldisulfid mit Salpetersäure in gelinder Wärme (VOGT, *A.* **119**, 151). Aus Trithioorthoameisensäure-triphenylester (Bd. VI, S. 309), in Benzol gelöst, und natronalkalischer oder verdünnt-schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung (LAVES, *B.* **23**, 1415). Aus Diphenyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 324)[1]) und Kaliumpermanganat (PAULY, R. OTTO, *B.* **11**, 2071). Aus Diphenylsulfon (Bd. VI, S. 300) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (GERICKE, *A.* **100**, 207) oder rauchender Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* **1867**, 195). Aus 4.4'-Dichlor-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 327) durch Natriumamalgam und Alkohol, neben anderen Produkten (R. OT., *A.* **145**, 31). Aus vielen fettaromatischen Sulfonen durch Oxydation mit Permanganat, so aus Äthylen-bis-phenylsulfon (Bd. VI, S. 302) (R. OT., *J. pr.* [2] **30**, 351), aus β-Phenylsulfon-propylalkohol (Bd. VI, S. 302) (R. OT., *J. pr.* [2] **51**, 289), aus Phenylsulfonaceton (Bd. VI, S. 307) (R. OT., W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 410). Aus Benzolsulfinsäure (S. 2) bei Luftabschluß neben Diphenyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 324)[1]) (PAU., R. OT., *B.* **11**, 2070). Bei der Oxydation von Benzolsulfinsäure durch Liegen an der Luft (KALLE, *A.* **119**, 158). Aus Benzolsulfinsäure mit Salpetersäure, neben anderen Produkten (R. OT., OSTROP, *A.* **141**, 370). Beim Erwärmen von Benzolsulfinsäure und Phenol auf etwa 100°, neben 4-Oxy-diphenylsulfid (HINSBERG, *B.* **36**, 109; Höchster Farbw., D. R. P. 147634; *C.* **1904** I, 130). Trennung von Benzolsulfinsäure und Benzolsulfonsäure durch Äther: R. OT., RÖSSING, *B.* **19**, 1241 Anm. Der Äthylester der Benzolsulfonsäure entsteht beim Behandeln des Esters der Benzolsulfinsäure mit $KMnO_4$ und Essigsäure; man verseift den Äthylester durch Kochen mit Kalilauge (R. OT., R., *B.* **19**, 1224). Benzolsulfonsäure entsteht ferner aus Sulfanilsäure durch Diazotierung und Zersetzung der Diazoverbindung durch Erhitzen mit Alkohol (SCHMITT, *A.* **120**, 152; ADOR, V. MEYER, *A.* **159**, 8) oder durch Behandlung in kalter Natronlauge mit alkal. Zinnchlorürlösung (FRIEDLÄNDER, *B.* **22**, 587). Aus p-Chlor-benzolsulfonsäure mit Natriumamalgam (GLUTZ, *A.* **143**, 185).

Darstellung.

Man versetzt 150 g rauchende Schwefelsäure von 5—8% Anhydridgehalt allmählich unter Kühlung und Umschütteln innerhalb 10—15 Minuten mit 40 g Benzol und läßt die Lösung in das 3—4-fache Volumen Kochsalzlösung (D^{18}: 1,151) eintropfen; das ausgeschiedene Natriumsalz liefert in üblicher Weise die reine Säure (z. B. durch Überführung in das Bleisalz und Zersetzung mit Schwefelwasserstoff) (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers [Leipzig 1914], S. 261; vgl. *B.* **24**, 2121; HOCHSTETTER, *Am. Soc.* **20**, 549). Man schüttelt bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure von 66° Bé gut durch, fügt dann so viel trockne geglühte Infusorienerde hinzu, daß sich ein Brei bildet, der sich noch schütteln läßt, und läßt 24 Stdn. stehen (WENDT, D. R. P. 71556; *Frdl.* **3**, 19). Zur technischen Darstellung sulfuriert man das Benzol in gußeisernen Kesseln bei 50° bis 70° mit rauchender Schwefelsäure, die 6 bis höchstens $9^1/_2$% SO_3 enthält, behandelt das Sulfurierungsgemisch mit Kalkmilch, filtriert vom Calciumsulfat ab und setzt die Lösung des benzolsulfonsauren Calciums mit Natriumcarbonat um; man filtriert vom Calciumcarbonat ab und dampft die Lösung des benzolsulfonsauren Natriums ein (MÜHLHÄUSER, *D.* **263**, 154; ULLMANN, G. COHN in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. II [Berlin-

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

Wien 1915], S. 381; G. Cohn, ebenda, Bd. IX [1921], S. 34; Bd. XI [1922], S. 66). Darstellung von Benzolsulfonsäure durch Erhitzen von Benzol mit $NaH_3(SO_4)_2$: Lamberts, D. R. P. 113784; *Frdl.* **6**, 63; *C.* **1900 II**, 883. Zur Isolierung der Salze der Benzolsulfonsäure aus dem Sulfurierungsgemisch durch Erhitzen desselben mit Alkalisalzen vgl. Miersch, D. R. P. 199959, 201971; *Frdl.* **9**, 101, 102.

Physikalische Eigenschaften.

Benzolsulfonsäure scheidet sich aus stark konz. wäßr. Lösung in zerfließlichen Nadeln aus (Freund, *A.* **120**, 80). Enthält, über Schwefelsäure getrocknet, $1^1/_2$ H_2O (R. Otto, *A.* **141**, 369; Norton, Westenhoff, *Am.* **10**, 129), 2 H_2O (Hübner, *A.* **223**, 240); wird beim Erhitzen im Wasserbad wasserfrei (Hü.). Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 43—44°, die wasserfreie bei 50—51° (N., We., *Am.* **10**, 129), nach der Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes bei 65—66° (Krafft, Wilke, *B.* **33**, 3207). Siedet im Vakuum des Kathodenlichtes bei 135—137° (Kr., Wi.). Äußerst löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Äther und CS_2 (N., We., *Am.* **10**, 130). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: Hantzsch, *Ph. Ch.* **65**, 53. Adsorption durch Kohle: Freundlich, *Ph. Ch.* **57**, 433. Elektrisches Leitvermögen der Säure und ihres Lithium-, Natrium- und Kaliumsalzes: Ostwald, *Ph. Ch.* **1**, 76, 81, 84, 86; des Magnesiumsalzes: Walden, *Ph. Ch.* **1**, 531. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge und Barytwasser: Berthelot, *C. r.* **82**, 185, 189; *A. ch.* [5] **9**, 297, 304; *J.* **1877**, 135.

Chemisches Verhalten.

Benzolsulfonsäure zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von Diphenylsulfon, Benzol, Schwefelsäure und schwefliger Säure (Freund, *A.* **120**, 80). Elektrolytische Oxydation von benzolsulfonsaurem Kalium in wäßr. Lösung in Gegenwart von KCl und KBr: Inglis, Wootton, *Soc.* **93**, 1593. Benzolsulfonsäure liefert beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr m-Brom-benzolsulfonsäure (Garrick, *Z.* **1869**, 549; Genz, *B.* **2**, 405; Fittig, *Z.* **1871**, 449); dieselbe Säure entsteht aus benzolsulfonsaurem Silber und Brom (Noelting, Plawski, *B.* **8**, 819; Limpricht, *A.* **186**, 135). Benzolsulfonsäure gibt mit Salpetersäure (D: 1,5) o-, m- und p-Nitro-benzolsulfonsäure (Li., *A.* **177**, 62). Geschwindigkeit der Nitrierung in 95%iger und in absol. Schwefelsäure bei 25°: Martinsen, *Ph. Ch.* **59**, 620, 623, 630. Benzolsulfonsäure liefert bei weiterer Sulfurierung 68% m- und 32% p-Benzoldisulfonsäure (Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern [Leipzig 1910], S. 75, 199; vgl. Buckton, Hofmann, *A.* **100**, 157; Barth, Senhofer, *B.* **8**, 1478). Überführung von Benzolsulfonsäure in Benzoldisulfonsäure durch Erhitzen mit dem $1^1/_2$-fachen Gewicht $NaH_3(SO_4)_2$ auf 200° bis höchstens 240°: Lamberts, D. R. P. 113784; *Frdl.* **6**, 62. Benzolsulfonsaures Natrium reagiert mit Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$ beim Erhitzen unter Bildung von m-Benzoldisulfochlorid (Heumann, Köchlin, *B.* **16**, 483). Die Salze der Benzolsulfonsäure geben bei der Behandlung mit $POCl_3$ (Gerhardt, Chancel, *C. r.* **35**, 691; *J.* **1852**, 433) oder mit PCl_5 (G., Chiozza, *A.* **87**, 299) Benzolsulfochlorid (S. 34). Bei der Destillation der Lösung der Benzolsulfonsäure oder ihrer Salze in Schwefelsäure mit überhitztem Wasserdampf bei 175° entsteht Benzol (Armstrong, Miller, *Soc.* **45**, 149, 151; vgl. Kelbe, *B.* **19**, 92). Bei der trocknen Destillation des Ammoniumsalzes der Benzolsulfonsäure entstehen Benzolsulfamid, Benzol (Stenhouse, *A.* **140**, 293), Diphenyl, Diphenylsulfon und andere Produkte (Egli, *B.* **18**, 575). Das Natriumsalz liefert bei der trocknen Destillation Benzol, Thiophenol, Diphenylsulfid und Thianthren (Stenhouse, *A.* **140**, 287; **149**, 247; Kekulé, Szuch, *Z.* **1867**, 194; *J.* **1867**, 628). Beim Erhitzen von benzolsulfonsaurem Kalium mit Natriumamid werden Anilin und Diphenylamin gebildet (Jackson, Wing, *B.* **19**, 902; *Am.* **9**, 76; vgl. Sachs, *B.* **39**, 3014). Benzolsulfonsäure liefert bei der Kalischmelze Phenol (Wurtz, *C. r.* **64**, 750; *A.* **144**, 121; *Z.* **1867**, 299; Kekulé, *C. r.* **64**, 753; *Z.* **1867**, 300; vgl. Degener, *J. pr.* [2] **17**, 394). Bei der trocknen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium mit KSH unter vermindertem Druck entsteht Thiophenol (Stadler, *B.* **17**, 2080). Einw. von KSH-Lösung auf benzolsulfonsaures Natrium unter Druck: Schwalbe, *B.* **39**, 3104. Benzolsulfonsäure und ihr Bariumsalz liefern beim Kochen mit HgO Lösungen, welche die Reaktion der Mercuriionen nicht zeigen; es entsteht eine quecksilberhaltige Säure der m-Reihe; denn durch Brom entsteht aus ihr m-Brom-benzolsulfonsäure (Dimroth, *C.* **1901 I**, 454). Benzolsulfonsäure gibt beim Erhitzen mit Toluol und P_2O_5 im geschlossenen Rohr auf 150—170° Phenyl-p-tolyl-sulfon (Bd. VI, S. 418) (Michael, Adair, *B.* **11**, 116); mit Naphthalin erhält man analog Phenyl-α-naphthyl-sulfon und Phenyl-β-naphthyl-sulfon (Mi., Ad., *B.* **10**, 585). Durch Erwärmen von Benzolsulfonsäure mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erhält man Benzolsulfonsäuremethylester (Wegscheider, Furcht, *M.* **23**, 1095). Läßt man zu erhitzter Benzolsulfonsäure überschüssigen Äthylalkohol fließen, so bildet sich, infolge Einw. von Alkohol auf den zunächst gebildeten Benzolsulfonsäureäthylester in der Hitze, Diäthyläther (Krafft,

B. **26**, 2830); bei Anwendung eines Gemisches von Äthylalkohol und Essigsäure bei 140—150° kann man auf ähnliche Weise den Essigsäureäthylester gewinnen (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 18). Anwendung dieser und analoger Reaktionen mit Alkoholen, Phenolen und organischen Säuren zur Darstellung von einfachen und gemischten Äthern und von Säureestern: KRAFFT, *B.* **26**, 2829; KR., ROOS, D. R. P. 69115, 76574; *Frdl.* **3**, 10; **4**, 17; vgl. auch G. SCHROETER, SONDAG, *B.* **41**, 1924. Bei anhaltendem Schmelzen von benzolsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat wird Benzoesäure gebildet (V. MEYER, *B.* **3**, 113; *A.* **156**, 273). Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf benzolsulfonsaures Silber bei 180° entsteht Benzolsulfonsäureanhydrid $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2O$ (BILLETER, *B.* **38**, 2018; vgl. HÜBNER, *A.* **223**, 244; ABRAHALL, *Soc.* **49**, 692). Bei der Destillation von benzolsulfonsaurem Kalium oder Natrium mit Kaliumcyanid (MERZ, *Z.* **1868**, 33; *J.* **1868**, 641; MERZ, MÜHLHÄUSER, *B.* **3**, 710 Anm.) oder mit entwässertem Kaliumferrocyanid (WITT, *B.* **6**, 448) entsteht Benzonitril.

Biochemisches Verhalten.

Hemmende Wirkung der Benzolsulfonsäure auf Peroxydase: BERTRAND, ROZENBAND, *Bl.* [4] **5**, 299. Hemmung des Hefewachstums in zuckerhaltigen Flüssigkeiten: ROSENBLATT, ROZENBAND, *C. r.* **149**, 310. Verhalten des Natriumsalzes im Tierkörper: HEDIN, *B.* **23**, 3199.

Verwendung.

Benzolsulfonsäure findet Verwendung zur Fabrikation von Phenol. — Verwendung des Natriumsalzes s. bei diesem.

Salze der Benzolsulfonsäure.

a) Benzolsulfonsaure Salze anorganischer Basen
geordnet auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33).

$NH_4C_6H_5O_3S$. Rhombisch (bisphenoidisch) (WEIBULL, *Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar* [Ny Följd] **22** I [1886/87] No. 4, S. 7; *Z. Kr.* **15**, 235; ZIRNGIEBL, *Z. Kr.* **36**, 136; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 297). F: 271—275° (AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* **37**, 3803), 256° (Zersetzung: 236°) (NORTON, *Am. Soc.* **19**, 837). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther (A., B.). Löslich in 1,02 Tln. kaltem Wasser und in 0,31 Tln. siedendem Wasser; löslich in 5,2 Tln. kaltem Alkohol und in 3,1 Tln. siedendem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (N.). — $NH_4C_6H_5O_3S + HF$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (WEINLAND, STILLE, *A.* **328**, 145). — $H_2N \cdot NH_2 + 2C_6H_6O_3S$. *B.* Aus Benzolsulfonsäuremethylester und Hydrazinhydrat oder durch Vermischen des Salzes $H_2N \cdot NH_2 + C_6H_6O_3S$ mit Benzolsulfonsäure in alkoh. Lösung (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 177). Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $H_2N \cdot NH_2 + C_6H_6O_3S$. *B.* Beim Mischen molekularer Mengen von Hydrazinhydrat und Benzolsulfonsäure in alkoh. Lösung (C., L.). Nadelbüschel. F: 175°. Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol. Stark hygroskopisch. — $LiC_6H_5O_3S$. Sternförmig gruppierte Nadeln. Schmilzt bei dunkler Rotglut; löslich in 1,02 Tln. Wasser von 30° und in 0,5 Tln. siedendem Wasser; löslich in 1,5 Tln. kaltem Alkohol und in 0,9 Tln. siedendem Alkohol; unlöslich in Äther und Benzol (N., *Am. Soc.* **19**, 838). — $NaC_6H_5O_3S$. F: ca. 450° (Zers.); löslich in 1,75 Tln. Wasser von 30° und in 0,8 Tln. siedendem Wasser (N., *Am. Soc.* **19**, 836). Verwendung zum Wasserlöslichmachen von Phenolen: A. FRIEDLÄNDER, D. R. P. 181288; *C.* **1907** I, 1650. — $NaC_6H_5O_3S + H_2O$. Nadeln (aus wasserhaltigem Alkohol). Monoklin prismatisch (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 298). $5NaC_6H_5O_3S + NaI + 4I$. *B.* Beim Stehen eines Gemisches aus 9 g $C_6H_5 \cdot SO_3Na$ (gelöst in 100 ccm Wasser), 10 g NaI und 7 g Jod (+ 100 ccm Wasser) (KASTLE, HILL, *Am.* **16**, 120). Bronzegrünglänzende Nadeln. — $KC_6H_5O_3S$. Prismen. F: ca. 408°; löslich in 0,66 Tln. Wasser von 30° und in 0,29 Tln. siedendem Wasser (N., *Am. Soc.* **19**, 837). — $KC_6H_5O_3S + 1$ (?) H_2O. Rasch verwitternde Krystalle. Monoklin prismatisch (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 298). — $5KC_6H_5O_3S + KI + 5I$. Grüne metallglänzende Krystalle (KAS., H.). — $KC_6H_5O_3S + 2HF$. Nadeln, die verhältnismäßig langsam verwittern (WEINLAND, KAPPELLER, *A.* **315**, 364). — $RbC_6H_5O_3S + 2HF$. Nadeln, die an der Luft zerfließen und dabei allmählich Fluorwasserstoff verlieren (W., KAP., *A.* **315**, 365). — $Cu(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$. Hellblaue Tafeln (FREUND, *A.* **120**, 80). Monoklin prismatisch (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 301). — $AgC_6H_5O_3S + 8H_2O$. Tafeln. In Wasser und Alkohol löslich (FREU., *A.* **120**, 80). Elektrisches Leitvermögen: LOEB, NERNST, *Ph. Ch.* **2**, 957. — $Mg(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 299). — $Ca(C_6H_5O_3S)_2 + H_2O$. Tafeln. Rhombisch bipyramidal (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 298). — $Ba(C_6H_5O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen oder Tafeln (FREUND, *A.* **120**, 78). Rhombisch bipyramidal (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 298). Wenig löslich in Alkohol (FREU.). Verliert das Krystallwasser vollständig beim Stehen über konz. Schwefelsäure (HÜBNER, *A.* **223**, 239 Anm.). — $5Ba(C_6H_5O_3S)_2 + BaI_2 + 10I$. Bronzegrünglänzende Nadeln (KASTLE, HILL). — $Zn(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$.

Sechsseitige Tafeln (KALLE, *A.* **119**, 161). Monoklin prismatisch (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 302). — Cuprizinkbenzolsulfonat. Monoklin prismatisch (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 301). — $Cd(C_6H_5O_3S)_2 + 6 H_2O$. Monoklin prismatisch (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 302). — $Cd(C_6H_5O_3S)_2 + 7 H_2O$. Blättchen. Löslich in 2 Tln. heißem Wasser, $4^1/_2$ Tln. kaltem Wasser, 8 Tln. Alkohol, 25 Tln. Äther (NORTON, SCHMIDT, *Am.* **10**, 136). — $HgC_6H_5O_3S$. Niederschlag. Zersetzt sich bei 185°; unlöslich in Wasser und Alkohol (N., SCHM., *Am.* **10**, 139). — $Y(C_6H_5O_3S)_3 + 9 H_2O$. Sechsseitige Tafeln. 100 g Wasser von 15° lösen 60,4 g wasserfreies Salz (HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 92). — $La(C_6H_5O_3S)_3 + 9 H_2O$. Sechsseitige Tafeln. 100 g Wasser von 15° lösen 63,1 g wasserfreies Salz (H., *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 91). — $Ce_2(C_6H_5O_3S)_6 + 23 H_2O$. Farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (MORGAN, CAHEN, *Soc.* **91**, 477). — $Di(C_6H_5O_3S)_3 + 9 H_2O$. Sechsseitige Tafeln. 100 g Wasser von 15° lösen 53,1 g wasserfreies Salz (H., *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 92). — $Pr(C_6H_5O_3S)_3 + 9 H_2O$. Sechsseitige Tafeln. 100 g Wasser von 15° lösen 55,6 g wasserfreies Salz (H., *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 92). — $Pb(C_6H_5O_3S)_2 + H_2O$. Tafelförmige Krystalle. Rhombisch bipyramidal (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 299). — $ClCr(C_6H_5O_3S)_2 + 8 H_2O$. *B.* Durch Zusatz von Benzolsulfonsäure zu einer Lösung von Dichlorochromchlorid, welche 24 Stdn. gestanden hat (und dabei in Monochlorochromchlorid übergegangen ist) (WEINLAND, SCHUMANN, *B.* **40**, 3095). Grüne säulenförmige Krystalle. — $Mn(C_6H_5O_3S)_2 + 6 H_2O$. Weiße Schuppen (No., SCHM., *Am.* **10**, 137). Monoklin prismatisch (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 299). 1 Tl. löst sich in 6 Tln. Alkohol und in 20 Tln. Äther; 1 Tl. Wasser löst 4 Tle. Salz (No., SCHM.). — $Fe(C_6H_5O_3S)_2$[1]. Sechsseitige Tafeln (KALLE, *A.* **119**, 161). — $Co(C_6H_5O_3S)_2 + 6 H_2O$. Tafeln. 1 Tl. krystallisiertes Salz löst sich in 11 Tln. Wasser, 22 Tln. Alkohol und in 34 Tln. Äther (No., SCHM., *Am.* **10**, 139). — $Ni(C_6H_5O_3S)_2 + 6 H_2O$. Tafeln. 1 Tl. Salz löst sich in 8 Tln. Wasser, 17 Tln. Alkohol und 22 Tln. Äther (No., SCHM., *Am.* **10**, 138).

b) Benzolsulfonsaure Salze derjenigen organischen Verbindungen basischen Charakters, welche in diesem Handbuche vor Benzolsulfonsäure abgehandelt sind.

Salz des Guanidins (Bd. III, S. 82) $CH_5N_3 + C_6H_6O_3S$. *B.* Aus benzolsulfonsaurem Guanylharnstoff und Salzsäure bei 170—180° (REMSEN, GARNER, *Am.* **25**, 177). Blättchen (aus Wasser). F: 206°. — Salz des Guanylharnstoffs (Bd. III, S. 89) $C_2H_6ON_4 + C_6H_6O_3S$. *B.* Aus Harnstoff (20 g) und Benzolsulfochlorid (25 g) bei 100° (R., G., *Am.* **25**, 175; vgl. ELANDER, *Öf. Sv.* **1880**, No. 7, S. 13; *Bl.* [2] **34**, 207). Farblose warzenförmige Aggregate oder Platten (aus Wasser). F: 216°; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Salz des Methylamins $CH_5N + C_6H_6O_3S$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure und 33%iger wäßr. Methylaminlösung (NORTON, WESTENHOFF, *Am.* **10**, 130). Aus Benzolsulfonsäuremethylester und alkoh. Ammoniak (AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* **37**, 3803). Sehr zerfließliche Nadeln. F: 147°; 1 Tl. löst sich in 1 Tl. kaltem Wasser oder Alkohol (No., W.). — Salz des Dimethylamins $C_2H_7N + C_6H_6O_3S$. Sehr zerfließliche, dünne Tafeln. F: 110°; löslich in $1^1/_2$ Tln. Alkohol und in 2 Tln. kaltem Wasser (No., W., *Am.* **10**, 131). — Salz des Trimethylamins $C_3H_9N + C_6H_6O_3S$. F: 88—89°; löslich in 1 Tl. kaltem Wasser oder Alkohol (No., W., *Am.* **10**, 131). — Salz des Äthylamins $C_2H_7N + C_6H_6O_3S$. *B.* Aus den Komponenten (No., W.). Aus Benzolsulfonsäureäthylester und alkoh. Ammoniak (A., B.). Äußerst hygroskopische Krystalle. F: 92°; löslich in 1 Tl. Wasser oder Alkohol (No., W.). — Salz des Diäthylamins $C_4H_{11}N + C_6H_6O_3S$. *B.* Durch Einw. von wasserfreiem Äthylamin auf Benzolsulfonsäureäthylester unter Eiskühlung (A., B.). Durch Neutralisieren der Säure mit Diäthylamin (A., B.; No., W.). Prismen. F: 139°; löslich in $1^1/_2$ Tln. Wasser und in $4^1/_2$ Tln. Alkohol (No., W.). — Salz des Triäthylamins $C_6H_{15}N + C_6H_6O_3S$. Sehr zerfließliche Tafeln. F: 120—121°; löslich in $1^1/_2$ Tln. Wasser oder Alkohol (No., W., *Am.* **10**, 133). — Salz des Isobutylamins $C_4H_{11}N + C_6H_6O_3S$. Prismen. F: 132°; löslich in 1 Tl. Alkohol und in 2 Tln. Wasser (No., W., *Am.* **10**, 133). — Salz des Isoamylamins $C_5H_{13}N + C_6H_6O_3S$. Sehr zerfließliche, dünne Tafeln. F: 107°; löslich in 1 Tl. Wasser oder Alkohol (No., W., *Am.* **10**, 133). — Salz des Sarkosins (Bd. IV, S. 345) $C_3H_7O_2N + C_6H_6O_3S$. *B.* Aus Benzolsulfonylsarkosin durch 15-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure (JOHNSON, MC COLLUM, *Am.* **35**, 60). Prismen (aus Wasser). F: 136—137°. — Salz der δ-Amino-valeriansäure (Bd. IV, S. 418) $C_5H_{11}O_2N + C_6H_6O_3S$. *B.* Beim Erhitzen von δ-Benzolsulfamino-n-valeriansäure mit konz. Salzsäure auf 180° (SCHOTTEN, SCHLÖMANN, *B.* **24**, 3692). Amorpher Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Beginnt bei ca. 105° zu schmelzen, ist bei 145° völlig geschmolzen; nach dem Erstarren liegt der Schmelzpunkt der Probe genau bei 107°. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

---

[1]) Nach SEYEWETZ, POIZAT (*Bl.* [4] **9** [1911], 251): $Fe(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$.

Funktionelle Derivate der Benzolsulfonsäure.

Benzolsulfonsäure-methylester $C_7H_8O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure durch 4-stdg. Erhitzen mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* **23**, 1095). Aus benzolsulfonsaurem Natrium durch Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 150° bis 160° (PRAETORIUS, *M.* **26**, 8). Durch Stehenlassen von Benzolsulfochlorid mit Methylalkohol (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2257). Aus Benzolsulfochlorid und methylalkoholfreiem Natriummethylat in Gegenwart von Äther (HÜBNER, *A.* **223**, 237). — Flüssig. Kp_{20}: 154° (W., F.); Kp_{15}: 150° (K., R.); Kp_{13}: 149° (P., *M.* **26**, 8). D^{17}: 1,272 (H.); D_4^0: 1,2889; D_4^{17}: 1,2730 (K., R.). In 1 l Wasser lösen sich bei 25° im Mittel 3,12 g Benzolsulfonsäuremethylester (W., F.). — Wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verseift (W., F.). Wird von Salzsäure unter Bildung von Benzolsulfonsäure, Methylalkohol und Methylchlorid verseift (W., F.). Geschwindigkeit der Verseifung des Esters durch Wasser bei 25°: W., F.; P., *M.* **26**, 13; durch Kalilauge oder Natronlauge bei 25°: W., F.; P., *M.* **26**, 20; durch verd. Schwefelsäure bei 25°: P., *M.* **26**, 17; durch verd. Halogenwasserstoffsäuren oder durch wäßr. Lösungen von Halogensalzen bei 25°: W., F.; P., *M.* **27**, 465. Verseifung durch absolute und durch wasserhaltige Alkohole: P., *M.* **28**, 769, 785. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkoholen unter Bildung von Methylalkyläthern: ROSENFELD-FREIBERG, Ж. **34**, 422; *C.* **1902 II**, 86. Reagiert mit alkoh. Ammoniak unter Bildung von benzolsulfonsaurem Ammonium, Benzolsulfamid und benzolsulfonsaurem Methylamin (AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* **37**, 3804). Wird beim Stehen mit alkoh. Hydrazinhydratlösung verseift unter Bildung des Hydrazinsalzes $H_2N \cdot NH_2 + 2C_6H_5 \cdot SO_3H$ und geringer Menge des Hydrazinsalzes $H_2N \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot SO_3H$; beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat erhält man Benzolsulfinsäure und mercaptanartig riechende Produkte (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 168).

Benzolsulfonsäure-äthylester $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen von Benzolsulfinsäureäthylester (S. 6) in Eisessig mit $KMnO_4$ in 25%iger Essigsäure (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 1225). Bei der Einw. von Alkohol auf Benzolsulfonsäureanhydrid (BILLETER, *B.* **38**, 2017; vgl. BIL., *B.* **37**, 691). Aus 1 Tl. Benzolsulfochlorid und 3 Tln. Äthylalkohol bei mehrtägigem Stehen (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2258). Aus Benzolsulfochlorid und Natriumäthylat (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1639). — *Darst.* Aus benzolsulfosaurem Natrium und Diäthylsulfat durch 4-stdg. Erhitzen auf 150° (PRAETORIUS, *M.* **28**, 784). Man übergießt alkoholfreies Natriumäthylat mit absol. Äther und fügt Benzolsulfochlorid hinzu (HÜBNER, *A.* **223**, 237). — Flüssig. Kp_9: 147° (P.). Kp_{11}: 152—153° (BIL., *B.* **37**, 691); Kp_{15}: 156° (K., ROOS, *B.* **25**, 2258). D_4^0: 1,2346, D_4^{17}: 1,2192 (K., ROOS, *B.* **25**, 2258). — Wird beim Kochen mit Wasser leicht in Alkohol und Benzolsulfonsäure gespalten (SCH., OT.). Verseifung durch Alkali in Mischung von Wasser und Alkohol: P., *M.* **28**, 795. Mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak entsteht, neben viel Ammoniumbenzolsulfonat und etwas Benzolsulfamid, benzolsulfonsaures Äthylamin (AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* **37**, 3803). Wird durch Hydrazinhydrat schon in der Kälte vollständig verseift (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 160). Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Äthylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150° in Benzolsulfonsäure und Diäthyläther gespalten (K., ROOS, *B.* **26**, 2826; D. R. P. 69115; *Frdl.* **3**, 11). Geschwindigkeit der Verseifung durch absolute und durch wasserhaltige Alkohole: P., *M.* **28**, 785; vgl. KASTLE, MURRILL, *Am.* **17**, 294; SAGREBIN, Ж. **31**, 19; *C.* **1899 I**, 1059; ROSENFELD-FREIBERG, Ж. **34**, 422; *C.* **1902 II**, 86. Gibt mit wasserfreiem Äthylamin benzolsulfonsaures Diäthylamin (AU., BERN.).

Benzolsulfonsäure-propylester $C_9H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Tl. Benzolsulfochlorid und 3 Tln. Propylalkohol (K., ROOS, *B.* **25**, 2258). Aus Benzolsulfochlorid und Natriumpropylat in Äther (HÜBNER, *A.* **223**, 237). — Öl. Kp_{15}: 162—163° (K., ROOS). D_4^0: 1,1967, D_4^{17}: 1,1804; in Wasser kaum löslich (K., ROOS).

Benzolsulfonsäure-l-menthylester $C_{16}H_{24}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 18,7 g Menthol in 60 g Pyridin mit 21,1 g Benzolsulfochlorid unter Kühlung (PATTERSON, FREW, *Soc.* **89**, 333). — Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 80°. Zersetzt sich beim Erhitzen, auch im Vakuum. $[\alpha]_D^{18,8}$: —73,02° (in Alkohol; p = 4,72), $[\alpha]_D^{19,2}$: —64,17° (in Benzol; p = 5,014), $[\alpha]_D^{15,7}$: —66,23° (in Nitrobenzol; p = 7,857).

Benzolsulfonsäure-phenylester $C_{12}H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzolsulfochlorid und Natriumphenolat in Benzollösung unter gelindem Erwärmen (OTTO, *B.* **19**, 1832). Aus äquimolekularen Mengen Benzolsulfochlorid und Phenol unter Zusatz von etwas Zinkpulver bei 60—70° (SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 66). Beim Schütteln einer wäßr., schwach alkalischen Lösung von Phenol mit Benzolsulfochlorid (GEORGESCU, *B.* **24**, 416). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (KÖBIG, *B.* **19**, 1833; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 36). F: 34—35° (O.), 35° (SCH.). Nicht unzersetzt destillierbar (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (O.). — Wird von siedender Kalilauge allmählich verseift; alkoh. Ammoniak wirkt bei 200° nicht ein (O.). Liefert bei der Nitrierung mit einem Gemisch gleicher Gewichtsteile käuflicher Salpetersäure (D: 1,35) und konz. Schwefelsäure den Benzolsulfon-

säure-[4-nitro-phenyl]-ester (SCH., *G.* 11, 77); mit einem Gemisch von 2 Tln. rauchender Salpetersäure (D: 1,5) und 1 Tl. konz. Schwefelsäure ein Trinitroderivat $C_{12}H_7O_9N_3S$, vielleicht $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ [Krystalle; Schmelzp.: 115—116°; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol] (SCHIAP., *G.* 11, 74). Gibt man zu einem Gemisch gleicher Gewichtsteile Benzolsulfonsäurephenylester und KNO_3 10 Gewichtsteile konz. Schwefelsäure, so erhält man 3-Nitro-benzolsulfonsäure-(1)-[4-nitro-phenyl]-ester (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 91314; *Frdl.* 4, 40).

Benzolsulfonsäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester $C_{12}H_7O_3Cl_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-phenol, gelöst in verd. Kalilauge, und Benzolsulfochlorid (MINOVICI, *Bulet.* 2, 131). — Prismen. F: 66°. Löslich in warmem Alkohol und in Äther.

Benzolsulfonsäure-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester $C_{12}H_7O_3Br_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenol, gelöst in verd. Kalilauge, und Benzolsulfochlorid (MIN., *Bulet.* 2, 130). Durch Einw. von Natrium-2.4.6-tribromphenolat auf Benzolsulfochlorid (KASTLE, SPEYER, *Am.* 27, 40). — Platten. F: 85° (MIN.), 99° (K., SP.). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, CS_2, Äther, Aceton; ist sehr beständig gegen Wasser und hydrolysierende Agenzien (K., SP.).

Benzolsulfonsäure-[4-jod-phenyl]-ester $C_{12}H_9O_3IS = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4-Jod-phenol und Benzolsulfochlorid in 10%iger Natronlauge bei 50° (WOHLLEBEN, *B.* 42, 4375). — Täfelchen (aus Alkohol + wenig Wasser), Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 52° bis 53° (nach voraufgehendem Sintern). Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in den meisten anderen organischen Solvenzien.

Benzolsulfonsäure-[2.4.6-trijod-phenyl]-ester $C_{12}H_7O_3I_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_2I_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol, gelöst in verdünnter Kalilauge, und Benzolsulfochlorid (MINOVICI, *Bulet.* 2, 131). — Krystalle. F: 155°. Löslich in warmem Alkohol und in Äther. — Gibt mit rauchender Salpetersäure eine Nitroverbindung $C_{12}H_6O_5NI_3S$ vom Schmelzpunkt 155—156°.

Benzolsulfonsäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{12}H_9O_5NS = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-phenol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (GEORGESCU, *Bulet.* 8, 673; *C.* 1900 I, 543). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75°.

Benzolsulfonsäure-[3-nitro-phenyl]-ester $C_{12}H_9O_5NS = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phenol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *Bulet.* 8, 673; *C.* 1900 I, 543). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72—73°.

Benzolsulfonsäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{12}H_9O_5NS = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenol und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Zinkchlorid (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 70). Aus 4-Nitro-phenol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *Bulet.* 8, 673; *C.* 1900 I, 543). Beim Eintragen von Benzolsulfonsäurephenylester in ein Gemisch aus gleichen Teilen Salpetersäure (D: 1,35) und Schwefelsäure (SCHIAP., *G.* 11, 77). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82° (SCHIAP.), 79—85° (G.). Löslich in warmem, wenig löslich in kaltem Alkohol (SCHIAP.).

Benzolsulfonsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester $C_{12}H_8O_7N_2S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *Bulet.* 8, 673; *C.* 1900 I, 543). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118°.

Benzolsulfonsäure-o-tolylester $C_{13}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *Bulet.* 8, 668; *C.* 1900 I, 543; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* 1905 II, 726). — Krystalle (aus Alkohol). F: 39° bis 40° (G.), 35—36° (B. A. S. F.).

Benzolsulfonsäure-m-tolylester $C_{13}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *C.* 1905 II, 726). — Krystalle (aus Alkohol). F: 45°.

Benzolsulfonsäure-p-tolylester $C_{13}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Kresol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *C.* 1905 II, 726). — Krystalle (aus Alkohol). F: 43°.

Benzolsulfonsäure-[3.4 (?)-dimethyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus einem (nicht näher bezeichneten) o-Xylenol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *Bulet.* 8, 668; *C.* 1900 I, 543). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72—80°.

Benzolsulfonsäure-[2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Xylenol in alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *Bulet.* 8, 668; *C.* 1900 I, 543). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51—52°.

Benzolsulfonsäure-[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-ester, Benzolsulfonsäure-carvacrylester $C_{16}H_{18}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Carvacrol in schwach

alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (GEORGESCU, *Bulet.* **8**, 669; *C.* **1900** I, 543). — Gelbes Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Benzolsulfonsäure-[5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-ester, Benzolsulfonsäurethymylester $C_{16}H_{18}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *B.* **24**, 417). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55—56°.

Benzolsulfonsäure-β-naphthylester $C_{16}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *B.* **24**, 417). — Krystalle. F: 105—107°.

Benzolsulfonsäure-[phenanthryl-(3)]-ester $C_{20}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_{14}H_9$. *B.* Aus Phenanthrol-(3) (Bd. VI, S. 705) in verd. Natronlauge und Benzolsulfochlorid (WERNER, *A.* **321**, 292). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 105—107°. Löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Aceton.

Benzolsulfonsäure-[phenanthryl-(9)]-ester $C_{20}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_{14}H_9$. *B.* Aus Phenanthrol-(9) (Bd. VI, S. 706) in Kalilauge und Benzolsulfochlorid (WER., *A.* **321**, 303). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 88,5°.

Brenzcatechin-methyläther-benzolsulfonat, Guajacolbenzolsulfonat $C_{13}H_{12}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Guajacol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *Bulet.* **8**, 669; *C.* **1900** I, 543). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51—52°.

Resorcindibenzolsulfonat $C_{18}H_{14}O_6S_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus Resorcin in verd. Natronlauge und Benzolsulfochlorid (G., *B.* **24**, 417). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69—70°.

Hydrochinondibenzolsulfonat $C_{18}H_{14}O_6S_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus Hydrochinon in verd. Natronlauge und Benzolsulfochlorid (G., *B.* **24**, 418). — Schwach gelbliche Krystalle. F: 120—121°.

4(?)-Benzolsulfonyloxy-diphenylsulfon, 4(?)-Benzolsulfonyloxy-sulfobenzid $C_{18}H_{14}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Phenol und 2 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid mit $ZnCl_2$ und erwärmt auf 50—60° (SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 80). — Prismen. F: 123°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Bis-[4-benzolsulfonyloxy-phenyl]-sulfon, 4.4'-Dibenzolsulfonyloxy-diphenylsulfon, 4.4'-Dibenzolsulfonyloxy-sulfobenzid $C_{24}H_{18}O_8S_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 861) und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali (OTTO, *J. pr.* [2] **47**, 373). — Krystalle. F: 131—132°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Essigester.

4-Benzolsulfonyloxy-3-methoxy-1-methyl-benzol, Kreosolbenzolsulfonat $C_{14}H_{14}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Kreosol (Bd. VI, S. 878) in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (GEORGESCU, *Bulet.* **8**, 669; *C.* **1900** I, 543). — Dunkelgelbes Öl.

4-Benzolsulfonyloxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, Eugenolbenzolsulfonat $C_{16}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus Eugenol (Bd. VI, S. 961) in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *Bulet.* **8**, 670; *C.* **1900** I, 543). — Hellgelbes Öl.

Pyrogalloltribenzolsulfonat $C_{24}H_{18}O_9S_3 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O)_3C_6H_3$. *B.* Aus Pyrogallol, gelöst in verd. Natronlauge, und Benzolsulfochlorid (G., *B.* **24**, 418). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140—142°.

Phloroglucintribenzolsulfonat $C_{24}H_{18}O_9S_3 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O)_3C_6H_3$. *B.* Aus Phloroglucin, gelöst in verd. Natronlauge, und Benzolsulfochlorid (G., *B.* **24**, 418). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—117°.

3-Benzolsulfonyloxy-campher aus der niedrigerschmelzenden Form des 3-Oxycamphers $C_{16}H_{20}O_4S = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO \\ | \\ CH \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und 3-Oxycampher vom Schmelzpunkt 203—205° (Bd. VIII, S. 11) nach SCHOTTEN-BAUMANN, neben einer bei 79—80° schmelzenden isomeren Verbindung (MANASSE, *B.* **30**, 669; **35**, 3818). — Pyramidenförmige Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 95—96°.

3-Benzolsulfonyloxy-campher aus der höherschmelzenden Form des 3-Oxycamphers $C_{16}H_{20}O_4S = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO \\ | \\ CH \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Durch Zusatz von Benzolsulfochlorid zur gekühlten Lösung des 3-Oxy-camphers vom Schmelzpunkt 212—213° (Bd. VIII, S. 12) in Pyridin (M., *B.* **35**, 3818). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 111—113°.

2-Benzolsulfonyloxy-benzaldehyd, Benzolsulfonylsalicylaldehyd $C_{13}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in schwach alkal. Lösung (GEORGESCU, *Bulet.* **8**, 672; *C.* **1900** I, 543). Aus Benzolsulfonsäure-o-tolylester (S. 31) durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — F: 55° (G.), 54—55° (B. A. S. F.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure Salicylaldehyd (B. A. S. F.).

3-Benzolsulfonyloxy-benzaldehyd $C_{13}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-m-tolylester (S. 31) durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — Flüssig. Unlöslich in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure 3-Oxy-benzaldehyd.

4-Benzolsulfonyloxy-benzaldehyd $C_{13}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-p-tolylester (S. 31) durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — F: 82°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure 4-Oxy-benzaldehyd.

Bis-[4-benzolsulfonyloxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Dibenzolsulfonyloxy-benzaldazin $C_{26}H_{20}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N—]_2$. F: 167° (VORLÄNDER, *B.* **39**, 807).

6-Benzolsulfonyloxy-m-toluylaldehyd[1]**, Benzolsulfonyl-p-homosalicylaldehyd** $C_{14}H_{12}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus der Natriumverbindung des p-Homosalicylaldehyds (Bd. VIII, S. 100) und Benzolsulfochlorid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 185547; *C.* **1907** II, 863). — Platten. F: 63°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — Bei der Kondensation mit Alkylbenzylanilinsulfonsäuren entstehen Leukoverbindungen von grünen Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe.

4-Oxy-3-benzolsulfonyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-benzolsulfonat[2] $C_{13}H_{10}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$. *B.* Aus den trocknen Monoalkalisalzen des Protocatechualdehyds und Benzolsulfochlorid in einem indifferenten Lösungsmittel (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 76493; *Frdl.* **4**, 135). — Schmilzt gegen 147°.

3-Oxy-4-benzolsulfonyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-4-benzolsulfonat[2] $C_{13}H_{10}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung, neben geringen Mengen Protocatechualdehyd-3-benzolsulfonat (s. o.) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 76493; *Frdl.* **4**, 135). — Spieße (aus Toluol). Schmilzt gegen 110° (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 76493). — Gibt beim Erhitzen mit Methylalkohol + Natriummethylat ein Gemisch von Protocatechualdehyd und Vanillin (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 82747; *Frdl.* **4**, 1286).

4-Benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-benzolsulfonat[2]**, Benzolsulfonylvanillin** $C_{14}H_{12}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd-4-benzolsulfonat (s. o.) und Methyljodid in methylalkoholischem Kali (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 80498; *Frdl.* **4**, 1284). Aus Vanillin (Bd. VIII, S. 247) durch Einw. von Benzolsulfochlorid in schwach alkal. Lösung (GEORGESCU, *Bulet.* **8**, 670; *C.* **1900** I, 543). — Krystalle. F: 69—70° (Chem. Fabr. SCHERING), 68—69° (G.).

4-Benzolsulfonyloxy-3-äthoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-äthyläther-4-benzolsulfonat[2] $C_{15}H_{14}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd-4-benzolsulfonat, Äthyljodid und Natriumäthylat (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81352; *Frdl.* **4**, 1285). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 72°.

2-Benzolsulfonyloxy-phenanthrenchinon $C_{20}H_{12}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{14}H_7(:O)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-phenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 346) beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und 10%iger Kalilauge (WERNER, *A.* **322**, 163). — Hellbraunes, nicht krystallisierendes Pulver.

3-Benzolsulfonyloxy-phenanthrenchinon $C_{20}H_{12}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{14}H_7(:O)_2$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-[phenanthryl-(3)]-ester (S. 32) durch Oxydation mit der berechneten Menge CrO_3 in Eisessig (WER., *A.* **322**, 145). — Tiefgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 216° bis 218°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, schwerer in Eisessig.

1.2-Dibenzolsulfonyloxy-anthrachinon, Dibenzolsulfonylalizarin $C_{26}H_{16}O_8S_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Alizarin (Bd. VIII, S. 439) in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (GEORGESCU, *Bulet.* **1**, 213). — Gelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 182—184°.

1.2.7-Tribenzolsulfonyloxy-anthrachinon, Tribenzolsulfonylanthrapurpurin $C_{32}H_{20}O_{11}S_3 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anthrapurpurin (Bd. VIII,

[1]) Bezifferung des m-Toluylaldehyds in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

[2]) Bezifferung des Protocatechualdehyds in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 246.

S. 516) in alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *Bulet.* 1, 214). — Gelbliche Prismen (aus Essigsäure). F: 182—186°.

2-Benzolsulfonyloxy-benzoesäure, Benzolsulfonylsalicylsäure $C_{13}H_{10}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf Salicylsäure in schwach alkal. Lösung (GEORGESCU, *Bulet.* **8**, 675; *C.* **1900** I, 543). Aus Benzolsulfonsäure-o-tolylester (S. 31) durch Oxydation (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128—130° (G.), 130° (B. A. S. F.).

Methylester $C_{14}H_{12}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *Bulet.* **8**, 670; *C.* **1900** I, 543). — Krystalle (aus Alkohol). F: 41—42°.

Phenylester $C_{19}H_{14}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salol in schwach alkal. Lösung und Benzolsulfochlorid (G., *Bulet.* **8**, 672; *C.* **1900** I, 543). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80—82°.

3-Benzolsulfonyloxy-benzoesäure $C_{13}H_{10}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-m-tolylester (S. 31) durch Oxydation (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — F: 114—116°.

4-Benzolsulfonyloxy-benzoesäure $C_{13}H_{10}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-p-tolylester (S. 31) durch Oxydation (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — F: 170°.

Benzolsulfonylmandelsäurenitril $C_{14}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Benzaldehyd, Benzolsulfochlorid und wäßr. Kaliumcyanid (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **95**, 1408). — Krystalle (aus verd. Alkohol und Äther). F: 66°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

3.4.5 - Tribenzolsulfonyloxy - benzoesäure, Tribenzolsulfonylgallussäure $C_{25}H_{18}O_{11}S_3 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf Gallussäure in schwach alkal. Lösung (GEORGESCU, *Bulet.* **8**, 675; *C.* **1900** I, 543). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 200—208°.

Dibenzolsulfonylperoxyd, Benzolsulfonylperoxyd $C_{12}H_{10}O_6S_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2O_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Natriumsuperoxyd (WEINLAND, LEWKOWITZ, *B.* **36**, 2702). — Farblose Prismen (aus Äther). Verpufft gegen 53—54°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich schnell oberhalb 20°. Macht aus Kaliumjodidlösung sofort Jod frei.

Benzolsulfonyl-sulfomonopersäure $C_6H_6O_7S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 140 ccm CAROschem Reagens mit 0,668 g aktivem Sauerstoff durch abwechselndes Eintropfen von Benzolsulfochlorid und Kalilauge bei 8—12° unter Neutralhaltung der Reaktion (WILLSTÄTTER, HAUENSTEIN, *B.* **42**, 1848). — $KC_6H_5O_7S_2$. Vierseitige Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Aufbewahren. Verpufft leicht. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung reagiert neutral. Die wäßr. Lösung bleicht Lackmus, bläut Jodkaliumstärkepapier sofort. Entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor.

Benzolsulfonsäure-anhydrid $C_{12}H_{10}O_5S_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2O$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Silbercyanat bei 140°, neben Benzolsulfonylisocyanat (BILLETER, *B.* **38**, 2016). Aus Benzolsulfochlorid und Silberbenzolsulfonat bei 180° (BIL., *B.* **38**, 2017; vgl. ABRAHALL, *Soc.* **49**, 692; HÜBNER, *A.* **223**, 244). — Krystalle (aus Äther). F: 92; Kp_{10}: 240° (starke Zers.); leicht löslich in Benzol, Chloroform, warmem Äther; zerfließt an der Luft; wird von kaltem Wasser langsam, von warmem Wasser sehr rasch in Benzolsulfonsäure übergeführt; mit Alkohol bildet sich ein Gemisch der Benzolsulfonsäure und ihres Äthylesters (BIL.).

Benzolsulfonsäure-chlorid, Benzolsulfochlorid $C_6H_5O_2ClS = C_6H_5 \cdot SO_2Cl$.

Bildung. Aus Benzol und Chlorsulfonsäure, neben Benzolsulfonsäure und Diphenylsulfon (Bd. VI, S. 300) (KNAPP, *Z.* **1869**, 41). Über das Verhältnis, in dem die Produkte der Reaktion entstehen vgl. ULLMANN, Organisch-chemisches Praktikum [Leipzig 1908], S. 183; *B.* **42**, 2057; PUMMERER, *B.* **42**, 1802, 2274. Aus Benzol in Schwefelsäure durch überschüssige Chlorsulfonsäure (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* **15**, 1118). Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge von Benzol und Sulfurylchlorid, neben Chlorbenzol und wenig Diphenylsulfon (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2941). Beim Erhitzen von Diphenylsulfon mit Phosphor-

pentachlorid auf 160—170°, neben Chlorbenzol (OTTO, *A.* **136**, 154). Beim Erhitzen von Diphenylsulfon im Chlorstrom auf 120—130°, neben Chlorbenzol (OTTO, OSTROP, *A.* **141**, 96). Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Äthylen-bis-phenylsulfon (Bd. VI, S. 302), neben anderen Produkten (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 179). Aus Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) und feuchtem Chlor (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1637). Bei der Einw. von Chlor auf Benzolsulfinsäure (S. 2), die mit Wasser übergossen ist (OTTO, *A.* **145**, 323). Aus Benzolsulfinsäure und PCl_5, neben anderen Produkten (OTTO, *A.* **141**, 374). Beim Eintragen von benzolsulfonsaurem Natrium in Chlorsulfonsäure (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* **15**, 1118). Aus benzolsulfonsauren Salzen und $POCl_3$ in schwachem Überschuß (GERHARDT, CHANCEL, *C. r.* **35**, 691; *J.* **1852**, 433) oder PCl_5 (GER., CHIOZZA, *A.* **87**, 299). Aus Benzolsulfonsäuredimethylamid (S. 40) und Chlorsulfonsäure bei 130—150° (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, D. R. P. 105870; *C.* **1900** I, 524). Aus Benzolsulfonylglycin (S. 45) mit PCl_5 in Acetylchlorid (JOHNSON, MC COLLUM, *Am.* **35**, 66). Aus Benzolsulfonsäuredichloramid (S. 48) bei ca. 200° (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 149). Aus dem Kaliumsalz der Benzolthiosulfonsäure (S. 81) beim Behandeln der wäßr. Lösung mit Chlor, neben anderen Produkten (OTTO, TROEGER, *B.* **24**, 1138, 1140), beim Mischen des trocknen Salzes mit $POCl_3$, neben Diphenyldisulfoxyd (OTTO, RÖSSING, *B.* **24**, 3881), beim Eintragen der wäßr. Lösung in überschüssige Ferrichloridlösung, neben Ferrochlorid und Schwefel (OTTO, TR., *B.* **24**, 494).

Darstellung. Man mischt äquimolekulare Mengen von Natriumbenzolsulfonat und PCl_5, erwärmt das bei Eintritt der Reaktion breiig werdende Gemisch zur Entfernung des Phosphoroxychlorides gelinde, gießt in Wasser und destilliert das hierbei sich abscheidende Benzolsulfochlorid nach dem Waschen mit Wasser unter vermindertem Druck (OTTO, *A.* **141**, 366 Anm.; vgl. OTTO, *Z.* **1866**, 106). Man fügt auf einmal 5,5 Tle. PCl_5 zu 10 Tln. bei 150° getrocknetem Natriumbenzolsulfonat und erhitzt, wenn die Masse breiig geworden ist, 3—4 Stunden am Rückflußkühler im Ölbade auf 130° und verfährt weiter, wie vorstehend angegeben (BOURGEOIS, *R.* **18**, 432).

Physikalische Eigenschaften. Große Krystalle (OTTO, *A.* **145**, 321; KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2257). F: **14,5°** (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2257). Kp_{10}: 120° (KR., R.); $Kp_{10,7}$: 116,3°; Kp_{100}: 177° (BOURGEOIS). Destilliert bei oberhalb 360 mm liegenden Drucken unter Zersetzung (BOURGEOIS). Kp_{760}: 251,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1205); Kp: 246—247° (OTTO, *A.* **136**, 157), 254° (GERHARDT, CHANCEL, *C. r.* **35**, 692; *J.* **1852**, 434). D_4^4: 1,3949; D_{15}^{15}: 1,3842; D_{25}^{25}: 1,3766 (P., *Soc.* **69**, 1205); D^{23}: 1,378 (GER., CHA.). Löst sich nicht in Wasser und wird davon kaum angegriffen; leicht löslich in Alkohol (GER., CHA.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1244.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung anorganischer Reagenzien. Benzolsulfochlorid reagiert mit CAROschem Reagens in durch KOH genau neutral gehaltener Lösung bei 8—12° unter Bildung von benzolsulfonylsulfomonopersaurem Kalium (S. 34) (WILLSTÄTTER, HAUENSTEIN, *B.* **42**, 1848). Beim Erhitzen von Benzolsulfochlorid mit Bleidioxyd auf 180° entsteht Chlorbenzol (WALLACH, *A.* **214**, 219). Elektrolytische Reduktion von Benzolsulfochlorid zu Thiophenol (Bd. VI, S. 294): FICHTER, BERNOULLI, *Z. El. Ch.* **13**, 310. Benzolsulfochlorid gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Benzollösung bei Gegenwart von etwas Wasser benzolsulfinsaures Natrium (OTTO, *B.* **26**, 2051). Über die Reduktion von Benzolsulfochlorid mit Natriumamalgam in Äther und über ein dabei erhaltenes öliges Nebenprodukt vgl. OTTO, OSTROP, *A.* **141**, 366; OTTO, *A.* **143**, 208. Benzolsulfinsäure entsteht auch bei der Reduktion von Benzolsulfochlorid durch Zinkstaub in Wasser oder Alkohol (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1585; OTTO, *B.* **10**, 940; **26**, 2051; vgl. ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1151 Anm.) oder durch Calcium in alkal. Lösung (BECKMANN, *B.* **38**, 904). Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure (VOGT, *A.* **119**, 142; BOURGEOIS, *B.* **28**, 2319; *R.* **18**, 433), sowie mit Calcium in saurer Lösung (BECKMANN, *B.* **38**, 904) entsteht Thiophenol. Benzolsulfochlorid gibt mit Zink und Essigsäure benzolsulfonsaures Zink, mit Eisenfeile und Essigsäure das Ferrosalz der Benzolsulfonsäure (KALLE, *A.* **119**, 161). Bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf Benzolsulfochlorid in Äther entsteht benzolsulfinsaures Zink (KALLE, *A.* **119**, 155). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure in Eisessig auf Benzolsulfochlorid bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) (CLEVE, *B.* **21**, 1100). Benzolsulfochlorid liefert beim Kochen mit konz. Kaliumjodidlösung Thiophenol (LANGMUIR, *B.* **28**, 96). Beim Einleiten von H_2S in die kalte alkoh. Lösung von Benzolsulfochlorid entstehen Thiophenol, Diphenyldisulfid und ein öliges Produkt, vielleicht Diphenyltetrasulfid (OTTO, *J. pr.* [2] **37**, 213). In Gegenwart von Benzol, Wasser, Essigsäure oder Methylalkohol wirkt H_2S nicht auf das Benzolsulfochlorid ein (OTTO, *J. pr.* [2] **49**, 380). Benzolsulfochlorid liefert mit Alkalisulfiden oder -hydrosulfiden unter intermediärer Bildung von benzolsulfinsaurem Alkali das Alkalisalz der Benzolthiosulfonsäure (S. 81) (SPRING, *B.* **7**, 1158; OTTO, *B.* **15**, 127; WAHLSTEDT, *Acta Univers. Lund.* **16** [1879/80], 2. Abt., Abhandl. II, S. 19; TROEGER, LINDE, *Ar.* **239**, 124). Ammoniak wirkt auf Benzolsulfochlorid heftig ein unter Bildung von Benzolsulfamid (GERHARDT, CHANCEL, *C. r.* **35**, 692; *J.* **1852**, 434). Dieses entsteht auch beim

Behandeln des Chlorids mit festem Ammoniumcarbonat (GER., CHIOZZA, *C. r.* **37**, 88; *A.* **87**, 299; *J.* **1853**, 463). Benzolsulfochlorid gibt mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung Benzolsulfhydroxamsäure (S. 51), neben benzolsulfonsaurem Hydroxylamin (PILOTY, *B.* **29**, 1559). Liefert bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat Benzolsulfonsäurehydrazid (S. 52); läßt man 3 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid einwirken, so wird N.N'-Dibenzolsulfonyl-hydrazin (S. 53) gebildet (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 162, 174; vgl. HINSBERG, *B.* **27**, 601). Beim Erhitzen von Benzolsulfochlorid mit PCl_5 auf 200—210° entstehen $SOCl_2$, $POCl_3$ und Chlorbenzol (BARBAGLIA, KEKULÉ, *B.* **5**, 876).

Beispiele für die Einwirkung von Kohlenwasserstoffen und ihren Substitutionsprodukten. Durch Behandeln von Benzolsulfochlorid mit Benzol und $AlCl_3$ und Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser wird Diphenylsulfon erhalten (BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 2066). Benzolsulfochlorid liefert in CS_2 mit 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$ die Additionsverbindung $C_6H_5\cdot SO_2Cl + AlCl_3$ (S. 39), welche mit 1 Mol.-Gew. Benzol in CS_2 die Additionsverbindung $C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_5 + AlCl_3$ (s. bei Diphenylsulfon, Bd. VI, S. 301) gibt (BOESEKEN, *R.* **19**, 24, 25). Durch Einw. von Chlorbenzol auf Benzolsulfochlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ wird x-Chlor-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 330) erhalten (BECKURTS, *B.* **11**, 2067); in analoger Weise entsteht mit Toluol Phenyl-p-tolyl-sulfon (Bd. VI, S. 418) (BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 2068).

Beispiele für die Einwirkung von Oxyverbindungen, ihren funktionellen Derivaten und Schwefelanalogen. Benzolsulfochlorid liefert beim Stehen mit Methylalkohol (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2257) oder mit methylalkoholfreiem Natriummethylat in Gegenwart von Äther (HÜBNER, *A.* **223**, 237) Benzolsulfonsäuremethylester (S. 30); entsprechend erhält man mit Äthylalkohol (KR., R., *B.* **25**, 2258) bezw. Natriumäthylat (HÜB.) den Benzolsulfonsäureäthylester und mit Propylalkohol (KR., R., *B.* **25**, 2258) bezw. Natriumpropylat (HÜB.) den Benzolsulfonsäurepropylester. Erhitzt man äquimolekulare Mengen Benzolsulfochlorid und Methylalkohol unter Druck auf ca. 160°, so entstehen Benzolsulfonsäure und Methylchlorid (KR., R., *B.* **26**, 2826). Erwärmt man Benzolsulfochlorid mit einem Überschuß von Methylalkohol oder Äthylalkohol mehrere Stunden unter gewöhnlichem Druck, so geht es vollständig in Benzolsulfonsäure über; mit Äthylalkohol entstehen reichlich Diäthyläther und als Nebenprodukt Äthylchlorid (KR., R., *B.* **26**, 2826). Benzolsulfochlorid liefert mit Menthol in Gegenwart von Pyridin Benzolsulfonsäure-l-menthylester (S. 30) (PATTERSON, FREW, *Soc.* **89**, 333). Aus Benzolsulfochlorid entsteht beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Natriumphenolat in Benzollösung (OTTO, *B.* **19**, 1832) oder beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Phenol auf 60—70°, vorteilhaft bei Zusatz von Zinkstaub (SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 66, 68 Anm., 79), Benzolsulfonsäurephenylester (S. 30). Dieser entsteht auch beim Schütteln einer schwach alkal. Lösung von Phenol mit Benzolsulfochlorid (GEORGESCU, *B.* **24**, 416). Erwärmt man Phenol mit 2 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid und $ZnCl_2$ auf 50—60°, so erhält man 4(?)-Benzolsulfonyloxy-diphenylsulfon (S. 32) (SCHIA.). Beim Erwärmen von Benzolsulfochlorid mit Pikrinsäure in Gegenwart von Pyridin und Nitrobenzol auf 80—85° entsteht Pikrylchlorid (ULLMANN, D. R. P. 199318; *C.* **1908** II, 210). Benzolsulfochlorid liefert mit Thiophenol in alkal. Lösung benzolsulfinsaures Salz neben Diphenyldisulfid (OTTO, *B.* **24**, 714), mit Bleithiophenolat benzolsulfinsaures Blei neben Diphenyldisulfid (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1636). Gibt mit Resorcin in schwach alkal. Lösung Resorcindibenzolsulfonat (S. 32) (GEORGESCU, *B.* **24**, 417); in analoger Weise entsteht mit Hydrochinon Hydrochinondibenzolsulfonat (S. 32), mit Pyrogallol Pyrogalloltribenzolsulfonat (S. 32) und mit Phloroglucin Phloroglucintribenzolsulfonat (S. 32) (G., *B.* **24**, 418).

Beispiele für die Einwirkung von Oxoverbindungen, ihren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Benzolsulfochlorid liefert mit Acetoxim und Natronlauge Acetoximbenzolsulfonat $C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot N:C(CH_3)_2$ (S. 50) (WEGE, *B.* **24**, 3538), mit Chinonmonoxim (Bd. VII, S. 622) und Natronlauge Chinonmonoximbenzolsulfonat $C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot N:C_6H_4:O$ (S. 50) (BÖRNSTEIN, *B.* **29**, 1484; vgl. BRIDGE, *A.* **277**, 83). In anderen Fällen erfolgt bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf Oxime in Gegenwart von Alkali oder Pyridin BECKMANNsche Umlagerung; so bei der Einw. auf Campheroxim, Benzophenonoxim (WEGE, *B.* **24**, 3539; WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4295), Benzaldoxim, Desoxybenzoinoxim, α-Nitroso-β-naphthol, α- und γ-Benzilmonoxim, Acenaphthenchinonoxim, Phenanthrenchinonoxim, Retenchinonoxim sowie α- und β-Benzoinoxim (WERN., P.). Aus Salicylaldehyd und Benzolsulfochlorid in schwach alkal. Lösung entsteht Benzolsulfonylsalicylaldehyd (S. 33) (GEORGESCU, *Bulet.* **8**, 672; *C.* **1900** I, 543). Benzolsulfochlorid gibt mit Protocatechualdehyd in alkal. Lösung 3-Oxy-4-benzolsulfonyloxy-benzaldehyd (S. 33) neben geringen Mengen 4-Oxy-3-benzolsulfonyloxy-benzaldehyd (S. 33); dieser entsteht dagegen fast ausschließlich bei der Reaktion von Benzolsulfochlorid mit den trocknen Alkalisalzen des Protocatechualdehyds in indifferentem Lösungsmittel (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 76493; *Frdl.* **4**, 135). 2-Oxy-phenanthrenchinon liefert mit Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali 2-Benzolsulfonyloxy-phenanthrenchinon (S. 33) (WERNER, *A.* **322**, 163). Analog wird mit Alizarin Dibenzolsulfonylalizarin (S. 33) und mit Anthrapurpurin Tribenzolsulfonylanthrapurpurin (S. 33) erhalten (G., *Bulet.* **1**, 213, 214).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren und ihren funktionellen Derivaten. Beim Erwärmen von entwässertem Natriumacetat mit Benzolsulfochlorid entsteht Essigsäureanhydrid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 123052; *Frdl.* **6**, 35). Benzolsulfochlorid liefert mit Acetamidoxim (Bd. II, S. 188) und trockner Soda, O-Benzolsulfonyl-acetamidoxim (S. 51) (PINNOW, *B.* **26**, 606). Mit Äthylnitrolsäure (Bd. II, S. 189) entsteht das Benzolsulfonat der Äthylnitrolsäure (S. 51) (WERNER, BUSS, *B.* **28**, 1281). Beim Erhitzen von benzoesaurem Natrium mit Benzolsulfochlorid entsteht Benzoesäureanhydrid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 123052; *Frdl.* **6**, 35). Behandelt man Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) mit Benzolsulfochlorid und wasserfreier Soda in Chloroform und kocht das Reaktionsgemisch mit Wasser aus, so erhält man N-Phenyl-harnstoff (TIEMANN, *B.* **24**, 4164; PIN., *B.* **24**, 4171). Bei analoger Behandlung wurden aus Phenacetamidoxim (Bd. IX, S. 446) N-Benzyl-harnstoff und Phenacetamidoximbenzolsulfonat (S. 51), aus p-Tolamidoxim (Bd. IX, S. 492), N-p-Tolyl-harnstoff und die Verbindung $\frac{C_6H_5}{O}\!>\!S\!<\!\frac{O-N}{N}\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (?) (S. 51) erhalten (PIN., *B.* **24**, 4167, 4173, 4174; vgl. TIE., *B.* **24**, 4164). Benzolsulfochlorid gibt mit cyansaurem Silber Benzolsulfonylisocyanat (S. 45) (BILLETER, *B.* **37**, 691). Bei der Einw. von Harnstoff auf Benzolsulfochlorid bei 100° entsteht das benzolsulfonsaure Salz des Guanylharnstoffs (S. 29) (REMSEN, GARNER, *Am.* **25**, 175). Aus Benzolsulfochlorid und Natriumcyanamid (Bd. III, S. 78) entsteht das Natriumsalz des Benzolsulfonylcyanamids (S. 44) (HEBENSTREIT, *J. pr.* [2] **41**, 99). Guanidincarbonat gibt mit Benzolsulfochlorid in Gegenwart verd. Natronlauge Benzolsulfonylguanidin (S. 44) (ACKERMANN, *H.* **47**, 366). Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf Thioharnstoff in Alkohol entstehen „Dithioharnstoffdichlorid" (Bd. III, S. 194), Diphenyldisulfoxyd[1]), Schwefel und wahrscheinlich auch Cyanamid (R., TURNER, *Am.* **25**, 190). Benzolsulfochlorid liefert mit Salicylsäure in schwach alkal. Lösung Benzolsulfonylsalicylsäure (S. 34) (GEORGESCU, *Bulet.* **8**, 675; *C.* **1900** I, 543). Mit Gallussäure in schwach alkal. Lösung entsteht Tribenzolsulfonylgallussäure (S. 34) (GE., *Bulet.* **8**, 675; *C.* **1900** I, 543). Wirkt auf die Natriumverbindung des Camphocarbonsäuremethylesters (Bd. X, S. 644) chlorierend unter gleichzeitiger Bildung von Benzolsulfinsäure (BRÜHL, *B.* **35**, 4113). α- und β-Oxim der Benzoylameisensäure erleiden durch Benzolsulfochlorid in Pyridin BECKMANNsche Umlagerung (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4306).

p-Toluolsulfinsaures Natrium reagiert mit Benzolsulfochlorid unter Bildung von Phenyl-p-tolyl-disulfon (Bd. VI, S. 426) (KOHLER, MAC DONALD, *Am.* **22**, 224).

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf andere funktionelle Derivate der Benzolsulfonsäure. Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf benzolsulfonsaures Silber entsteht das Anhydrid der Benzolsulfonsäure (S. 34) (BILLETER, *B.* **38**, 2018; vgl. ABRAHALL, *Soc.* **49**, 692; HÜBNER, *A.* **223**, 244). Benzolsulfochlorid gibt mit dem Silbersalz (GERHARDT, Traité de chimie organique, Bd. III [Paris 1854], S. 75) oder dem Natriumsalz des Benzolsulfamids (Höchster Farbw., D. R. P. 125390; *C.* **1901** II, 1185) Dibenzolsulfonylamin (S. 49).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Oxyaminen, Aminocarbonsäuren und Aminosulfonsäuren, ihren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Benzolsulfochlorid reagiert mit primären und sekundären Aminen in Gegenwart von verd. Alkalilösungen unter Bildung von N-Benzolsulfonylderivaten; tertiäre Amine werden unter gleichen Bedingungen nicht verändert (HINSBERG, *B.* **23**, 2963; *A.* **265**, 178). Verwendung der Reaktion zur Unterscheidung und Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Amine: HINSBERG, *B.* **23**, 2963; *A.* **265**, 178; *B.* **33**, 3526; SSOLONINA, Ж. **29**, 404; **31**, 640; *C.* **1897** II, 848; **1899** II, 867; MARCKWALD, *B.* **32**, 3512; **33**, 765; DUDEN, *B.* **33**, 477; WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **33**, 557; HINSBERG, KESSLER, *B.* **38**, 906. Mikrochemische Ausbildung des HINSBERGschen Verfahrens: BEHRENS, *Fr.* **41**, 272. Benzolsulfochlorid liefert mit Methylamin in Wasser Benzolsulfonsäuremethylamid (S. 40) (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 16). Dieses wird auch aus Benzolsulfochlorid und Methylamin in Gegenwart von Alkali erhalten; daneben entsteht in geringer Menge Dibenzolsulfonyl-methylamin (S. 49) (SSOLONINA, Ж. **31**, 640, 645; *C.* **1899** II, 867). Benzolsulfochlorid gibt mit Dimethylamin in Wasser Benzolsulfonsäuredimethylamid (S. 40) (VAN ROMB., *R.* **3**, 8). Aus Benzolsulfochlorid und Anilin entsteht Benzolsulfanilid (BIFFI, *A.* **91**, 107). Benzolsulfochlorid gibt mit 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin auf dem Wasserbade Bis-[4-(dimethylamino)-phenyl]-methan (Syst. No. 1787), x-Dimethylamino-diphenylsulfon $C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1853a) und geringe Mengen eines blauen Farbstoffes (MICHLER, MEYER, *B.* **12**, 1791; vgl. HASSENCAMP, *B.* **12**, 1275). 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid reagiert mit 2 Mol.-Gew. o-Nitro-anilin unter Bildung von Benzolsulfonyl-o-nitroanilin und salzsaurem o-Nitroanilin (LELLMANN, *A.* **221**, 16). Liefert mit α-Naphthylamin in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat Benzolsulfonyl-α-naphthylamin (WITT, SCHMITT, *B.* **27**, 2370); dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man auf 2 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid 1 Mol.-Gew.

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

α-Naphthylamin in Gegenwart von überschüssiger konz. Natronlauge einwirken läßt (HINSBERG, STRUPLER, *A.* **287**, 230). Benzolsulfochlorid liefert mit Äthylendiamin in Gegenwart von Alkali N.N'-Dibenzolsulfonyl-äthylendiamin (S. 47) (HIN., STR., *A.* **287**, 222). o-Phenylendiamin gibt mit 3—4 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid in Gegenwart überschüssiger Kalilauge, wenn man die Temperatur auf 60—70° steigen läßt, N.N'-Dibenzolsulfonyl-o-phenylendiamin (Syst. No. 1754), während bei zu starker Kühlung größere Mengen Monobenzolsulfonyl-o-phenylendiamin entstehen (HIN., STR., *A.* **287**, 223). m-Phenylendiamin läßt sich beim Schütteln mit überschüssiger Natronlauge und überschüssigem ($1^1/_2$ der theoret. Menge) Benzolsulfochlorid in N.N'-Dibenzolsulfonyl-m-phenylendiamin (Syst. No. 1764) überführen (HIN., STR., *A.* **287**, 229). Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf salzsaures o-Aminophenol in Gegenwart von Kalilauge können N-Benzolsulfonyl-o-aminophenol und O.N-Dibenzolsulfonyl-o-aminophenol (Syst. No. 1837) erhalten werden (TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **37**, 61, 62). Benzolsulfochlorid gibt mit p-Amino-phenol und Alkali N-Benzolsulfonyl-p-aminophenol (Syst. No. 1851) (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 128815; *C.* **1902 I**, 551; TIN., WIL., *Am.* **37**, 69). Gibt man Benzolsulfochlorid zu einer wäßr.-alkoh. Lösung von γ-Amino-butyraldehyd-diäthylacetal (Bd. IV, S. 319) und fällt mit Wasser, so erhält man ein öliges Produkt, das beim Stehen in der Kälte in 2-Äthoxy-1-benzolsulfonyl-pyrrolidin $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N{<}{\begin{matrix}CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}}$ (Syst. No. 3105) übergeht (WOHL, SCHÄFER, THIELE, *B.* **38**, 4159; vgl. WOHL, *B.* **38**, 4155). Benzolsulfochlorid gibt mit salzsaurem Methyl-[α-amino-propyl]-keton (Bd. VI, S. 320) und verd. Kalilauge Methyl-[α-benzolsulfamino-propyl]-keton (S. 43) (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1038). Benzolsulfochlorid liefert mit Glycin in Gegenwart von Kalilauge Benzolsulfonylglycin (S. 45) (IHRFELT, *B.* **22** Ref., 692); analoge Produkte entstehen mit Alanin (HEDIN, *B.* **23**, 3197), β-Amino-propionsäure (v. PECHMANN, *A.* **264**, 289), α-Amino-buttersäure (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2389), Leucin (HEDIN). Aus Benzolsulfochlorid und Anthranilsäure in siedendem Xylol entsteht Benzolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) (PAWLEWSKI, *B.* **38**, 1683); diese entsteht neben Dibenzolsulfonyldianthranilid $\begin{matrix}C_6H_5\cdot SO_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO\\ CO\cdot C_6H_4\cdot N\cdot O_2S\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3595) beim Schütteln von Benzolsulfochlorid mit einer alkal. Lösung von Anthranilsäure (SCHROETER, *B.* **40**, 1615; SCHROE., EISLEB, *A.* **367**, 104, 107). Benzolsulfochlorid gibt mit Anthranilsäureäthylester in äther. Lösung Benzolsulfonylanthranilsäureäthylester (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 419), beim Mischen mit Anthranilsäureamid 2-Benzolsulfamino-benzamid (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 417) und beim Erwärmen mit 2-Methylamino-benzamid 2-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-benzamid (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 427). Liefert beim Schütteln mit einer schwach alkal. Lösung von 3-Amino-salicylsäure $C_6H_3(NH_2)^3(OH)^2(CO_2H)^1$ 3-Benzolsulfamino-salicylsäure (Syst. No. 1911) (ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 540). Liefert mit l-Tyrosin und Kalilauge N-Benzolsulfonyl-tyrosin (Syst. No. 1911) (HEDIN, *B.* **23**, 3198). Mit Sulfanilsäure in Gegenwart von Natronlauge entsteht Benzolsulfonylsulfanilsäure (Syst. No. 1923), in analoger Weise mit Naphthionsäure Benzolsulfonyl-naphthionsäure (Syst. No. 1923) (SCHROETER, *B.* **39**, 1566).

Beispiele für die Einwirkung von Hydroxylamino-, Hydrazino-, Azoverbindungen sowie von metallorganischen Verbindungen. Benzolsulfochlorid gibt mit N-Phenyl-hydroxylamin in Alkohol N-Benzolsulfonyl-N-phenyl-hydroxylamin (Syst. No. 1932) (PILOTY, *B.* **29**, 1564); analog verläuft die Reaktion mit N-Benzyl-hydroxylamin (PIL.). Benzolsulfochlorid reagiert mit Phenylhydrazin in Äther (E. FISCHER, *A.* **190**, 132), besser in Alkohol (ESCALES, *B.* **18**, 895 Anm.) unter Bildung von Benzolsulfonsäurephenylhydrazid $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2067). Liefert mit N-Methyl-N-phenyl-hydrazin in Gegenwart von Alkali N'-Benzolsulfonyl- und N'.N'-Dibenzolsulfonyl-N-methyl-N-phenyl-hydrazin (Syst. No. 2067) (BAMBERGER, *B.* **27**, 372; **32**, 1804). Mit Hydrazinoacetal (Bd. IV, S. 553) entsteht in Gegenwart von Natronlauge Benzolsulfonylhydrazinoacetal (S. 52) (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* **27**, 183). Benzolsulfochlorid liefert mit α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 557) in Benzol unter Zusatz von Pottasche oder Natriumdicarbonat α-[Benzolsulfonyl-semicarbazino]-propionsäure-äthylester (S. 53) (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1521, 1536). Benzolsulfochlorid gibt mit 4-Oxy-azobenzol in Gegenwart von Sodalösung 4-Benzolsulfonyloxy-azobenzol (Syst. No. 2112) (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 386). Einw. von Zinkdiäthyl auf Benzolsulfochlorid s. S. 35. Benzolsulfochlorid gibt beim Erhitzen mit Quecksilberdiphenyl und Benzol im geschlossenen Rohr auf etwa 160° Diphenylsulfon und Phenylquecksilberchlorid (OTTO, *B.* **18**, 248).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Benzolsulfochlorid liefert mit Äthylenimin $\begin{matrix}CH_2\text{—}CH_2\\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}$ (Syst. No. 3035) in Gegenwart von überschüssigem Alkali das N-Benzolsulfonyl-äthylenimin (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2037) und in analoger Weise mit Trimethylenimin $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ NH\text{—}\end{matrix}$ das N-Benzolsulfonyl-

trimethylenimin (How., Mark., *B.* **32**, 2035) und mit Piperidin N-Benzolsulfonyl-piperidin (Hinsberg, *A.* **265**, 182). 3-Amino-5.7-dimethyl-indazol (Syst. No. 3567) wird von Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Natrium und absol. Alkohol in das Benzolsulfonylderivat $(CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot O_2S\cdot C_6H_5)}{N}>NH$ (Syst. No. 3567) übergeführt (Bamberger, *A.* **305**, 326). Benzolsulfochlorid gibt beim Erhitzen mit Anthranil (Syst. No. 4195) die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot O}{N{=}C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4383) (Heller, *B.* **36**, 4184; Schroeter, *B.* **40**, 2628; Schroeter, Eisleb, *A.* **367**, 136, 161).

Verbindung von Benzolsulfochlorid mit Aluminiumchlorid $C_6H_5O_2ClS + AlCl_3$. Krystalle (Boeseken, *R.* **19**, 24). — Verbindung mit Aluminiumbromid $C_6H_5O_2ClS + AlBr_3$. Tafeln. Hat in siedendem Schwefelkohlenstoff die Molekulargröße $(C_6H_5O_2ClS + AlBr_3)_2$ (Kohler, *Am.* **24**, 390).

Benzolsulfonsäurebromid, Benzolsulfobromid $C_6H_5O_2BrS = C_6H_5\cdot SO_2Br$. *B.* Aus Benzolsulfinsäure in Wasser und Brom (Otto, Ostrop, *A.* **141**, 372). Aus Natriumbenzolsulfonat und Phosphorpentabromid (Norton, *Am. Soc.* **19**, 836). — Farbloses Öl. Kp: 140° bis 141° (Zers.); D^{21}: 1,693 (N.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Äther (Otto, Ostr.).

Benzolsulfonsäurejodid, Benzolsulfojodid $C_6H_5O_2IS = C_6H_5\cdot SO_2I$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium in Wasser durch eine alkoh. Jodlösung (Otto, Troeger, *B.* **24**, 485). — Gelbes Pulver. F: ca. 42—45°; leicht löslich in Äther, CS_2 und Ligroin; beim Erhitzen für sich oder mit Wasser entstehen Benzolsulfonsäure, Diphenyldisulfoxyd[1]) und Jod; beim Erhitzen mit Kalilauge entstehen Benzolsulfinsäure, KI und KIO_3 (Ot., Tr., *B.* **24**, 485). Zinkdiäthyl erzeugt benzolsulfinsaures Zink (Ot., Tr., *B.* **24**, 489).

Benzolsulfonsäure-amid, Benzolsulfamid $C_6H_7O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzolsulfinsäure (S. 2) durch Einleiten von Chlor in die ammoniakalische Lösung (Basler Chem. Fabr. D. R. P. 122567; *C.* **1901** II, 447). Entsteht in geringer Menge bei der Destillation von benzolsulfonsaurem Ammonium (Stenhouse, *A.* **140**, 294). Bei der Einw. von NH_3 auf Benzolsulfochlorid (Gerhardt, Chancel, *C. r.* **35**, 692; *J.* **1852**, 434) oder Benzolsulfobromid (Otto, Ostrop, *A.* **141**, 373). Beim Behandeln von Benzolsulfochlorid mit Ammoniumcarbonat (Ger., Chiozza, *C. r.* **37**, 88; *A.* **87**, 299; *J.* **1853**, 464; *A. ch.* [3] **46**, 144). Aus Benzolsulfonylisocyanat (S. 45) und Wasser (Billeter, *B.* **37**, 692). Durch Reduktion von Benzolsulfonsäureazid (S. 53) mit Eisessig und Zinkstaub (Curtius, Lorenzen, *J. pr.* [2] **58**, 176). — *Darst.* Man versetzt 10 g feingepulvertes Ammoniumcarbonat mit etwa 1 ccm Benzolsulfochlorid und erwärmt das Gemisch unter Umrühren über einer kleinen Flamme, bis der Geruch des Benzolsulfochlorids verschwunden ist; nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, filtriert, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol, dem man bis zur Trübung heißes Wasser hinzufügt, um (Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers [Leipzig 1914], S. 264). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Monoklin (Weibull, *Z. Kr.* **15**, 234). F: 147—148° (Ador, Meyer, *A.* **159**, 11), 149° (Otto, Ost., *A.* **141**, 374), 150° (Schotten, Schlömann, *B.* **24**, 3695; Autenrieth, Bernheim, *B.* **37**, 3804), 151° (Bill.), 152—153° (Cu., Lo.), 153° (Sten.), 156° (Limpricht, Hybbeneth, *A.* **221**, 206). 100 Tle. Wasser von 16° lösen 0,43 Tle. (Ad., Mey.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther (Otto, Ost.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 464. Elektrische Leitfähigkeit bei 0°: Hantzsch, *A.* **296**, 88. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: Franklin, Kraus, *Am.* **23**, 292; in flüssigem Methylamin: Franklin, Gibbs, *Am. Soc.* **29**, 1389. Benzolsulfamid reagiert in wäßr. Lösung neutral (Hantzsch, Voegelen, *B.* **34**, 3147). Über das Salzbildungsvermögen des Benzolsulfamids vgl. Marckwald, v. Droste-Hülshoff, *B.* **31**, 3262 Anm.; Ha., V., *B.* **34**, 3157. — Benzolsulfamid gibt beim Einleiten von Chlor in die Lösung in wenig Natronlauge (Kastle, *Am.* **17**, 707; Ka., Keiser, Bradley, *Am.* **18**, 492) oder beim Ansäuern der Lösung in Chlorkalklösung mit Essigsäure (Chattaway, *Soc.* **87**, 148) N.N-Dichlor-benzolsulfamid (S. 48). Löst man Benzolsulfamid in KOBr und gibt konz. Kalilauge hinzu, so erhält man das Kaliumsalz des N-Brom-benzolsulfamids (S. 48) (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **6**, 380). Säuert man eine Lösung von Benzolsulfamid in stark überschüssiger KOBr-Lösung mit Essigsäure an, so erhält man N.N-Dibrom-benzolsulfamid (S. 49) (Ho., van Dorp, *R.* **6**, 377; vgl. Ka., Kei., Brad.). Diese Verbindung entsteht auch beim Eintragen von Benzol-

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

sulfamid in eine gekühlte Lösung von unterbromiger Säure (bereitet durch Schütteln von in Wasser suspendiertem Quecksilberoxyd mit Brom) (CHATT., *Soc.* **87**, 163). Trägt man Benzolsulfamid bei 0° in mit etwas Harnstoff versetzte Salpetersäure (D: 1,48) ein und fügt eiskalte konz. Schwefelsäure hinzu, so entsteht Benzolsulfonsäure-nitramid (S. 53) (HINSBERG, *B.* **25**, 1093). Einwirkung von PCl_5 auf Benzolsulfamid: WICHELHAUS, *B.* **2**, 502; vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 135. Salpetrige Säure erzeugt Benzolsulfonsäure und N.N-Dibenzolsulfonyl-hydroxylamin (S. 52) (HINSBERG, *B.* **27**, 598). Bei der Einw. von Alkylhalogeniden auf das Silbersalz des Benzolsulfamids entstehen N-Alkylderivate (HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3162). Benzolsulfamid liefert beim Eindampfen seiner alkoh. Lösung mit überschüssiger $40^0/_0$iger wäßr. Formaldehydlösung und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade die Verbindungen $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (?) (Syst. No. 3460) und $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N<{CH_2\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5) \atop CH_2\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)}>CH_2$ (Syst. No. 3796) (MAGNUS-LEVY, *B.* **26**, 2149). Beim Erhitzen von Benzolsulfamid mit einer wäßr. Lösung von formaldehydschwefligsaurem Natrium (Bd. I, S. 578) im geschlossenen Rohr auf 195—200° wird benzolsulfaminomethylschwefligsaures Natrium $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2(SO_3Na)$ gebildet (KNOEVENAGEL, LEBACH, *B.* **37**, 4100). Benzolsulfamid gibt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 140—145° N-Benzoyl-benzolsulfamid (S. 43) (GERHARDT, CHIOZZA, *A. ch.* [3] **46**, 145; *J.* **1856**, 503; vgl. GER., CHI., *A.* **87**, 300, 301). Liefert beim Schmelzen mit Benzoylisocyanat (Bd. IX, S. 222) N'-Benzolsulfonyl-N-benzoyl-harnstoff (S. 44) (BILLETER, *B.* **36**, 3220). Liefert mit Succinylchlorid bei 200° Benzolsulfonylsuccinimid (?) $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N<{CO\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}$ (?) (Syst. No. 3201) (GER., CHI., *A. ch.* [3] **46**, 157; *J.* **1856**, 506). Das Natriumsalz (Höchster Farbw., D. R. P. 125390; *C.* **1901** II, 1185) oder das Silbersalz des Benzolsulfamids (GERHARDT, Traité de chimie organique, Bd. III [Paris 1854], S. 75) gibt mit Benzolsulfochlorid Dibenzolsulfonylamin (S. 49). Beim Schmelzen von Benzolsulfamid mit Benzolsulfonylisocyanat entsteht N.N'-Dibenzolsulfonyl-harnstoff (BI., *B.* **37**, 695). Gibt man zu einer Lösung von Benzolsulfamid in der einem Mol.-Gew. NaOH entsprechenden Menge Natronlauge überschüssige Sodalösung und dann unter Eiskühlung eine salzsaure Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid, so erhält man die Verbindung $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (HI., *B.* **27**, 599). — $C_6H_7O_2NS + H_2SO_4$. *B.* Aus Benzolsulfonylisocyanat und konz. Schwefelsäure (BILLETER, *B.* **37**, 692). Täfelchen (aus Alkohol). F: 236—239°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. — $KC_6H_6O_2NS$. *B.* Aus Benzolsulfamid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, STAFFORD, *Am.* **28**, 93). Krystalle. — $K_2C_6H_5O_2NS$. *B.* Aus Benzolsulfamid und überschüssigem Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (FR., STA., *Am.* **28**, 93). Amorph. — $AgC_6H_6O_2NS$. *B.* Aus Benzolsulfamid in alkoh.-ammoniakalischer Lösung mit $AgNO_3$ (GER., Traité de chimie organique, Bd. III [Paris 1854], S. 75). Krystallinischer Niederschlag. — $Mg(C_6H_6O_2NS)_2 + xNH_3$. *B.* Aus Benzolsulfamid in flüssigem Ammoniak durch Magnesium (FR., STA., *Am.* **28**, 105). Krystalle.

Benzolsulfonsäure-methylamid $C_7H_9O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Methylamin in Wasser (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 16). Aus Benzolsulfochlorid und Methylamin in Gegenwart von Alkali (SSOLONINA, Ж. **31**, 640; *C.* **1899** II, 867; vgl. BACKER, *R.* **24**, 485). Aus Benzolsulfamidsilber und Methylamin in Äther (HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3162). — Hygroskopische Krystalle. F: 30—31° (GINZBERG, *B* **36**, 2706), 31° (FRANCHIMONT, *R.* **16**, 138), 31—31,5° (B.). Kp_{17}: 202,5° (korr.) (B.). In Alkalien löslich (Ss.). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,48) Benzolsulfonsäure-methylnitramid (S. 50) (VAN R.), mit der 6-fachen Menge höchstkonzentrierter Salpetersäure 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylnitramid (S. 71) (B.).

Benzolsulfonsäure-dimethylamid $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid mit Dimethylamin in Wasser (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 8). Aus Benzolsulfamid und 2 Mol.-Gew. Methyljodid in Gegenwart von Alkali und Alkohol (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, D. R. P. 105870; *C.* **1900** I, 524). — Krystalle. F: 47—48° (VAN R.; GINZBERG, *B.* **36**, 2706). Etwas löslich in kochendem Ligroin (VAN R.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,48) Dimethylnitramin (Bd. IV, S. 85) (VAN R.). Chlorsulfonsäure gibt bei 130—150° Benzolsulfochlorid und Dimethylamin (M., v. D.-H.).

Benzolsulfonsäure-äthylamid $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Äthylamin in Wasser (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 13). Aus Benzolsulfochlorid und Äthylamin in Gegenwart von Alkali (SSOLONINA, Ж. **31**, 646; *C.* **1899** II, 867). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57—58° (GINZBERG, *B.* **36**, 2706), 58° (VAN R.). Beim Schütteln von $^1/_{100}$ Gramm-Mol. mit 1 Liter n-Natronlauge gehen $82^0/_0$ der Verbindung in Lösung; in überschüssigen konz. Laugen ist sie völlig klar löslich (DUDEN, *B.* **33**, 479). — Einw. von

Methylenchlorid auf die Natriumverbindung des Benzolsulfonsäure-äthylamids: KUDERNATSCH, *M.* **23**, 119.

Benzolsulfonsäure-methyläthylamid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-methylamid mit Kalilauge, C_2H_5I und etwas Alkohol (HINSBERG, *A.* **265**, 180). — Dickflüssig. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Benzolsulfonsäure-[methyl-(β-chlor-äthyl)-amid] $C_9H_{12}O_2NClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Schütteln von N-Methyl-äthylenimin $\begin{matrix}H_2C\\ |\\ H_2C\end{matrix}\!\!>N\cdot CH_3$ (Syst. No. 3035) oder von Methyl-[β-chlor-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 133) mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3554). — Nadeln (aus Ligroin). F: 65—66°. Schwer löslich in kaltem Ligroin, sonst leicht löslich.

Benzolsulfonsäure-diäthylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Diäthylamin in Wasser (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 11). — Krystalle (aus Alkohol). F: 42° (VAN R.), 42—43° (GINZBERG, *B.* **36**, 2706). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,48) Benzolsulfonsäure-äthylnitramid (S. 50) (VAN R.).

Benzolsulfonsäure-propylamid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf Propylamin in Gegenwart von Alkali, neben wenig Dibenzolsulfonylpropylamin (SSOLONINA, Ж. **31**, 644; *C.* **1899** II, 867). — Krystalle. F: 36°. In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich.

Benzolsulfonsäure-methylpropylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propyljodid und einer Lösung des Kaliumsalzes des Benzolsulfonsäure-methylamids (MULDER, *R.* **25**, 104). — Öl. Kp_{21-24}: 184—186°.

Benzolsulfonsäure-äthylpropylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Äthylpropylamin in Gegenwart von Natronlauge (BEWAD, Ж. **32**, 509; **39**, 964; *J. pr.* [2] **63**, 211; *B.* **40**, 3076). Aus Propyljodid und der Lösung des Kaliumsalzes des Benzolsulfonsäure-äthylamids (MULDER, *R.* **25**, 105). — Öl. Kp_{26-33}: 229—231° (M.). D_0^0: 1,1414; D_0^{20}: 1,1250; löslich in Benzol (BEWAD, Ж. **39**, 964; *B.* **40**, 3076).

Benzolsulfonsäure - dipropylamid $C_{12}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dipropylamin und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali (SSOLONINA, Ж. **30**, 451; *C.* **1898** II, 888; BEWAD, Ж. **32**, 447; *J. pr.* [2] **63**, 107). — Krystalle. F: 51°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (Ss.).

Benzolsulfonsäure-isopropylamid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Isopropylamin in Gegenwart von Alkali (Ss., Ж. **31**, 647; *C.* **1899** II, 868). — F: 26°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Benzolsulfonsäure-äthylisopropylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyljodid und dem Kaliumsalz des Benzolsulfonsäureäthylamids (MULDER, *R.* **25**, 105). — Krystalle. F: 51—52°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Petroläther, sonst leicht löslich. — Gibt beim Erhitzen mit HCl auf 150—170° Äthylamin und Äthylisopropylamin.

Benzolsulfonsäure-butylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Butylamin bei Gegenwart von Alkali, neben Dibenzolsulfonylbutylamin (Ss., Ж. **31**, 642; *C.* **1899** II, 867). — Öl. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol leicht löslich.

Benzolsulfonsäure-[sek.-butyl]-amid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und sek. Butylamin in Gegenwart von Alkali (Ss., Ж. **31**, 646; *C.* **1899** II, 868). — Nadeln. F: 70,5°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Benzolsulfonsäure - äthyl - [sek. - butyl] - amid $C_{12}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Äthyl-[sek.-butyl]-amin in Gegenwart von Natronlauge (BEWAD, Ж. **32**, 469; *J. pr.* [2] **63**, 197). — Krystalle (aus Alkohol). F: 43—44°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2 und Benzol.

Benzolsulfonsäure-isobutylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylamin und Benzolsulfochlorid in geringem Überschusse bei Gegenwart von viel Kalilauge (SSOLONINA, Ж. **29**, 407; *C.* **1897** II, 848). — Blättchen (aus Äther). F: 53°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

Benzolsulfonsäure-diisobutylamid $C_{14}H_{23}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Isobutylamin, überschüssigem Benzolsulfochlorid und Kalilauge (Ss., Ж. **30**, 451; *C.* **1898** II, 888). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 55—56° (GINZBERG, *B.* **36**, 2706), 55,5° bis 56° (Ss.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Ss.).

Benzolsulfonsäure-[methyl-propyl-carbin]-amid $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-pentan und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Kalilauge (Ss., Ж. 31, 648; *C.* 1899 II, 868). — Krystalle. F: 40°.

Benzolsulfonsäure-äthyl-diäthylcarbin-amid $C_{13}H_{21}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthyl-[diäthylcarbin]-amin und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkalien (BEWAD, Ж. 32, 484; 39, 968; *J. pr.* [2] 63, 205; *B.* 40, 3079). — Tafeln (aus Alkohol). F: 58—58,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Benzolsulfonsäure-äthyl-[tert.-amyl]-amid $C_{13}H_{21}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Äthyl-tert.-amyl-amin in Gegenwart von Alkalien (B., Ж. 32, 493; *J. pr.* [2] 63, 218). — F: 99°.

Benzolsulfonsäure-isoamylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid, Isoamylamin und Kalilauge (SSOLONINA, Ж. 29, 407, 409; *C.* 1897 II, 848). — Dickes Öl. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther.

Benzolsulfonsäure-diisoamylamid $C_{16}H_{27}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Diisoamylamin in Gegenwart von Alkali (Ss., Ж. 30, 452; *C.* 1898 II, 888). — Gelbe Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Benzolsulfonsäure-[methyl-tert.-butyl-carbin]-amid $C_{12}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und [Methyl-tert.-butyl-carbin]-amin in Äther (Ss., Ж. 31, 542; *C.* 1899 II, 474). — Platten (aus wäßr. Alkohol). F: 96,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in konz. wäßr. Alkalien.

Benzolsulfonsäure-n-heptylamid $C_{13}H_{21}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und überschüssigem n-Heptylamin in Äther (SSOLONINA, Ж. 31, 651; *C.* 1899 II, 868). — Erstarrt bei —20°; ist bei Zimmertemperatur geschmolzen (Ss.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (Ss.). Über die Löslichkeit in Alkali vgl. MARCKWALD, *B.* 32, 3512; DUDEN, *B.* 33, 478. — $NaC_{13}H_{20}O_2NS$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Aceton, kaum löslich in Äther und verd. Natronlauge (MARCKWALD, *B.* 32, 3513). Wird von Wasser teilweise hydrolytisch gespalten (M.).

Benzolsulfonsäure-äthyl-[äthyl-isobutyl-carbin]-amid $C_{15}H_{25}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Äthyl-[äthyl-isobutyl-carbin]-amin in Gegenwart von Alkalien (BEWAD, Ж. 32, 502; *J. pr.* [2] 63, 214). — Gelbliches schweres Öl.

Benzolsulfonsäure-[methyl-n-nonyl-carbin]-amid $C_{17}H_{29}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und überschüssigem [Methyl-n-nonyl-carbin]-amin in Äther (Ss., Ж. 31, 653; *C.* 1899 II, 868). — Krystalle. F: 64—65°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Benzolsulfonsäure-n-heptadecylamid $C_{23}H_{41}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid, salzsaurem n-Heptadecylamin und Kalilauge (HINSBERG, KESSLER, *B.* 38, 909). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 62—63°.

Benzolsulfonsäure-allylamid $C_9H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Allylamin in Gegenwart von Kalilauge (SSOLONINA, Ж. 31, 648; *C.* 1899 II, 868). — F: 39—40° (Ss.), 40,5—41° (GINZBERG, *B.* 36, 2707). In Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich (Ss.).

Benzolsulfonsäure-[methyl-allylomethyl-carbin]-amid $C_{12}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus [Methyl-allylomethyl-carbin]-amin und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Kalilauge (Ss., Ж. 31, 648; *C.* 1899 II, 868). — Krystalle. F: 36,5—37°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Benzolsulfonsäure-[β-oxy-äthylamid], β-Benzolsulfamino-äthylalkohol $C_8H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von NaOH (KNORR, RÖSSLER, *B.* 36, 1279). — Öl. Kp_{15}: 280° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — $NaC_8H_{10}O_3NS$. Krystalle (aus Alkohol + Äther).

Benzolsulfonsäure-[ζ-phenoxy-hexylamid], [ζ-Benzolsulfamino-hexyl]-phenyl-äther $C_{18}H_{23}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 57—58° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* 38, 3087).

Benzolsulfonsäure-[η-phenoxy-heptylamid], [η-Benzolsulfamino-heptyl]-phenyl-äther $C_{19}H_{25}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 47° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 39, 4114).

Benzolsulfaminomethylschweflige Säure $C_7H_9O_5NS_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz erhält man durch Erhitzen von Benzolsulfamid und überschüssigem

Formaldehydbisulfit (Gemisch aus wäßr. Formaldehydlösung und 1 Mol.-Gew. $NaHSO_3$-Lösung) auf 195—200° (KNOEVENAGEL, LEBACH, *B.* **37**, 4095, 4100). — Als freie Säure nicht bekannt. — $NaC_7H_8O_5NS$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt mit konz. KCN-Lösung beim Erwärmen Benzolsulfaminoacetonitril (S. 45).

Dibenzolsulfonyl-dimethylendiimid $C_{14}H_{14}O_4N_2S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2\cdot N:CH_2)_2$ s. Syst. No. 3460.

Tribenzolsulfonyl-trimethylentriimid $C_{21}H_{21}O_6N_3S_3 = (C_6H_5\cdot SO_2\cdot N:CH_2)_3$ s. Syst. No. 3796.

[Benzolsulfaminomethyl]-äthyl-keton $C_{10}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 1-Amino-butanon-(2)-hydrochlorid (Bd. IV, S. 319) und Benzolsulfochlorid durch Zugabe von 16%iger Kalilauge unter Eiskühlung (KOLSHORN, *B.* **37**, 2478). — Blättchen (aus Wasser). Sintert bei 84° und schmilzt bei 88—89°.

Methyl-[α-benzolsulfamino-propyl]-keton $C_{11}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Benzolsulfochlorid mit salzsaurem 3-Amino-pentanon-(2) (Bd. IV, S. 320) und verd. Kalilauge (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1038). — Krystallpulver. F: 121°.

Methyl-[α-benzolsulfamino-butyl]-keton $C_{12}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem 3-Amino-hexanon-(2) (Bd. IV, S. 321) und Benzolsulfochlorid durch Zugabe von 16%iger Kalilauge unter Kühlung (KÜNNE, *B.* **28**, 2043). — Krystallpulver. F: 97,8°.

N-Benzoyl-benzolsulfamid, N-Benzolsulfonyl-benzamid $C_{13}H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzolsulfamid mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 140—150° (GERHARDT, CHIOZZA, *A. ch.* [3] **46**, 145; *J.* **1856**, 503; WALLACH, *A.* **214**, 211). Durch Erwärmen von Benzolsulfamidsilber und Benzoylchlorid in Äther (HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3160). Aus Benzolsulfonylisocyanat (S. 45), Benzol und $AlCl_3$ auf dem Wasserbade, neben Diphenylsulfon (BILLETER, *B.* **37**, 693). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 146° (BI.), 147° (WA.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig in Äther und noch weniger in Wasser (GE., CH.). Besitzt schwach saure Reaktion (HA., VOE.). Löst sich in Alkalien (GE., CH.) und in kohlensauren Alkalien unter Entwicklung von CO_2 (GERHARDT, *A. ch.* [3] **53**, 305; *A.* **108**, 216). — Zerfällt oberhalb 150° im wesentlichen in Benzonitril (resp. Kyaphenin) und Benzolsulfonsäure (WA.). Liefert bei schwachem Erwärmen mit PCl_5 N-Benzolsulfonyl-benzimidchlorid (s. u.) (GE.; WOLKOWA, *B.* **5**, 140; *Ж.* **4**, 40; WA.). Das Silbersalz liefert mit Benzoylchlorid N.N-Dibenzoyl-benzolsulfamid (s. u.) (GE., CH.). — $NH_4C_{13}H_{10}O_3NS + C_{13}H_{11}O_3NS + 2H_2O$. Krystalle. F: 82; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (GE., CH.). — $NaC_{13}H_{10}O_3NS$. Kreideartig (GE.). Nadeln (aus Alkohol) (WA.). Reagiert fast neutral (HA., VOE.). — $AgC_{13}H_{10}O_3NS$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol (GE., CH.). — $AgC_{13}H_{10}O_3NS + NH_3$. Krystalle. Leicht löslich in siedendem Wasser; verliert aber beim Kochen mit Wasser das Ammoniak (GE., CH.). — $Pb(C_{13}H_{10}O_3NS)_2$. Amorpher weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (REMSEN, PALMER, *Am.* **8**, 238).

N-Benzolsulfonyl-benzamidin $C_{13}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Ammoniumcarbonat auf N-Benzolsulfonylbenzimidchlorid (s. u.) (GERHARDT, *A. ch.* [3] **53**, 303; *A.* **108**, 215; WOLKOWA, *B.* **5**, 141; *Ж.* **4**, 41). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 139° (WALLACH, GOSSMANN, *A.* **214**, 218). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ammoniak (Unterschied von Benzoylbenzolsulfamid) (GER.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (WA.). — Liefert bei der trocknen Destillation Benzonitril und Diphenylsulfid (WA.).

N-Isobutyl-N-benzoyl-benzolsulfamid, N-Benzolsulfonyl-N-isobutyl-benzamid $C_{17}H_{19}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von Benzolsulfonsäure-isobutylamid (SSOLONINA, *Ж.* **29**, 407; *C.* **1897 II**, 848). — Krystalle. F: 113° bis 114°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkali.

N-Benzolsulfonyl-benzimidchlorid $C_{13}H_{10}O_2NClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-benzolsulfamid (s. o.) und PCl_5 beim schwachen Erwärmen (GERHARDT, *A. ch.* [3] **53**, 303; *A.* **108**, 214; WOLKOWA, *B.* **5**, 140; *Ж.* **4**, 40; WALLACH, *A.* **214**, 212). — Tafeln (aus Ligroin). Triklin pinakoidal (BODEWIG, *A.* **214**, 212; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 183). F: 79° bis 80° (WA.). — Bei der Destillation werden Benzonitril, Benzolsulfochlorid, HCl und SO_2 gebildet (WA.). Zerfällt mit Wasser in Benzoylbenzolsulfamid und HCl (WA.). Liefert bei der Einw. von Ammoniumcarbonat N-Benzolsulfonyl-benzamidin (s. o.) (GERHARDT; WO.). Gibt in Äther mit Anilin N'-Benzolsulfonyl-N-phenyl-benzamidin (Syst. No. 1611) (WA.).

N.N-Dibenzoyl-benzolsulfamid, N-Benzolsulfonyl-dibenzamid $C_{20}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-Benzoyl-benzolsulfamids und Benzoyl-

chlorid (GERHARDT, CHIOZZA, *A. ch.* [3] **46**, 155; *J.* **1856**, 505). — Prismen (aus Äther). Erweicht bei 100° und schmilzt bei 105°. Wenig löslich in Äther.

N-Cuminoyl-benzolsulfamid, N-Benzolsulfonyl-cuminsäureamid $C_{16}H_{17}O_3NS$ = $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfamid und Cuminoylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA, *A. ch.* [3] **46**, 151; *J.* **1856**, 505). — Prismen (aus Alkohol). F: 164°. — $AgC_{16}H_{16}O_3NS$. *B.* Beim Versetzen einer heißen ammoniakalisch-wäßr. Lösung von N-Cuminoyl-benzolsulfamid mit $AgNO_3$ (G., CH.). Nadeln. Leicht löslich in Ammoniak. — $AgC_{16}H_{16}O_3NS + NH_3$. *B.* Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des Silbersalzes in Ammoniak (G., CH.). Nadeln. Löst sich wenig in siedendem Wasser und entwickelt bei längerem Kochen etwas Ammoniak.

Bernsteinsäure-mono-benzolsulfonylamid, N-Benzolsulfonyl-succinamidsäure $C_{10}H_{11}O_5NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Verdunsten der Lösung von Benzolsulfonyl-succinimid (?) $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}$ (?) (Syst. No. 3201) (dargestellt durch Erhitzen von Benzolsulfamid mit Succinylchlorid bis auf 200°) in konz. Ammoniak im Vakuum (GERHARDT, CHIOZZA, *A. ch.* [3] **46**, 158; *J.* **1856**, 506). — $NH_4C_{10}H_{10}O_5NS$. Krystalle (aus Alkohol). Gibt bei 120° Spuren von Ammoniak ab und schmilzt bei 165° unter Entwicklung von viel Ammoniak und Bildung von Benzolsulfonyl-succinimid (?). Sehr leicht löslich in Wasser.

Bernsteinsäure-bis-[benzolsulfonyl-benzoyl-amid], N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-dibenzoyl-succinamid $C_{30}H_{24}O_8N_2S_2 = [C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch schwaches Erwärmen des Silbersalzes des N-Benzoyl-benzolsulfamids (S. 43) mit Succinylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA, *A. ch.* [3] **46**, 161; *J.* **1856**, 507). — Nadeln (aus Äther). F: 146°. Schwer löslich in Äther.

N-Benzolsulfonyl-carbamidsäure-äthylester, N-Benzoylsulfonyl-urethan $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonylisocyanat (S. 45) und Alkohol (BILLETER, *B.* **37**, 694). — Tafeln (aus Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther. — $NaC_9H_{10}O_4NS$. Krystalle. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Wasser.

N-Benzolsulfonyl-carbamidsäure-phenylester $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonylisocyanat und Phenol (B., *B.* **37**, 694). — Krystalle (aus Wasser). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser.

N-Benzolsulfonyl-harnstoff $C_7H_8O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung des Benzolsulfonylisocyanats (B., *B.* **37**, 694). — Verfilzte Nadeln. F: 167,4°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Chloroform, Wasser.

N'-Benzolsulfonyl-N-acetyl-harnstoff $C_9H_{10}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfonylisocyanat und Acetamid (B., *B.* **37**, 695). — Tafeln. F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

N'-Benzolsulfonyl-N-benzoyl-harnstoff $C_{14}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verschmelzen von Benzoylisocyanat mit Benzolsulfamid (B., *B.* **36**, 3220). Aus Benzamid und Benzolsulfonylisocyanat (B., *B.* **37**, 695). — Nadeln (aus Eisessig). F: 208°. Leicht löslich in warmem Eisessig, wenig löslich in Alkohol und heißem Wasser.

N.N'-Dibenzolsulfonyl-harnstoff $C_{13}H_{12}O_5N_2S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus Benzolsulfamid und Benzolsulfonylisocyanat (B., *B.* **37**, 695). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 159°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, leicht in heißem Wasser. Löslich in Natronlauge.

Benzolsulfonylcyanamid $C_7H_6O_2N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von 27 g Benzolsulfochlorid in ein gelinde erwärmtes Gemisch von 19,5 g Natriumcyanamid und 400 ccm Äther; man zersetzt das Salz mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure (HEBENSTREIT, *J. pr.* [2] **41**, 99, 105). — Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser weder bei wochenlangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure, noch beim Erhitzen bis nahe an die Zersetzungstemperatur (H.). Schmilzt bei 158° unter Zersetzung in Benzolsulfamid und Cyanursäure (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Äther (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,3\times10^{-5}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 309). Beständig gegen Säuren (H.). — $NaC_7H_5O_2N_2S + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol (H.). — $AgC_7H_5O_2N_2S$. Blättchen (aus Wasser). Äußerst schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $Ba(C_7H_5O_2N_2S)_2 + H_2O$. Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — $Pb(C_7H_5O_2N_2S)_2 + 2H_2O$. Körnig. Leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol (H.).

Benzolsulfonylguanidin $C_7H_9O_2N_3S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3 g Guanidincarbonat mit 30 ccm Wasser, 6 ccm 33%iger Natronlauge und

4 ccm Benzolsulfochlorid unter Schütteln (Ackermann, *H.* **47**, 366). — Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 212°. 100 ccm Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,02 g.

Benzolsulfonyl-methyl-cyanamid $C_8H_8O_2N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Benzolsulfonsäuremethylamid, Bromcyan und Natriumäthylat in Alkohol (v. Braun, *B.* **37**, 2811). — Krystalle. F: 45—46°. Kp_{30}: 205°.

Benzolsulfonyl-methyl-guanidin $C_8H_{11}O_2N_3S$. *B.* Man löst 0,9 g Methylguanidinnitrat in 10 ccm Wasser und erwärmt mit 8 ccm 33%iger Natronlauge und 4 ccm Benzolsulfochlorid unter Umschütteln (Ackermann, *H.* **48**, 382). — Krystalle (aus Wasser). F: 184°. In 100 Teilen Wasser bei Zimmertemperatur lösen sich 0,04 Teile.

Benzolsulfonyl-äthyl-cyanamid $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Benzolsulfonsäureäthylamid, Bromcyan und Natriumäthylat in Alkohol (v. Braun, *B.* **37**, 2811). — Schwer bewegliches Öl. Kp_{15}: 195°.

Benzolsulfonylisocyanat $C_7H_5O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N{:}CO$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und cyansaurem Silber bei 140° (Billeter, *B.* **37**, 691), neben Benzolsulfonsäureanhydrid (B., *B.* **38**, 2016). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —22° (B., *B.* **36**, 3214). Kp_9: 129,6°; $Kp_{13,5}$: 139,4° (B., *B.* **37**, 692). D_4^{19}: 1,369 (B., *B.* **36**, 3214; **37**, 692). Mit Benzol, Äther, Chloroform in jedem Verhältnis mischbar (B., *B.* **37**, 692). — Zerfällt mit Wasser in CO_2 und Benzolsulfamid (B., *B.* **37**, 692). Wird durch konz. Schwefelsäure in CO_2, Benzolsulfamid und Benzolsulfonsäure übergeführt (B., *B.* **37**, 692). Gibt mit HI eine unbeständige Verbindung $C_7H_5O_3NS + HI$ (?) (B., *B.* **37**, 693). Mit Benzol + $AlCl_3$ entsteht N-Benzoyl-benzolsulfamid (S. 43) und Diphenylsulfon (Bd. VI, S. 300) (B., *B.* **37**, 693). Reagiert mit Verbindungen, welche eine Hydroxyl-, Amino- oder Iminogruppe enthalten, unter Bildung von Urethan- und Harnstoffderivaten, so entsteht mit Alkohol N-Benzolsulfonyl-urethan (S. 44), mit NH_3 N-Benzolsulfonyl-harnstoff (S. 44), mit Acetamid N'-Benzolsulfonyl-N-acetyl-harnstoff (S. 44) (B., *B.* **37**, 694).

Benzolsulfaminoessigsäure, Benzolsulfonylglycin $C_8H_9O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid mit Glycin in Gegenwart von Kalilauge (Ihrfelt, *B.* **22** Ref., 692). Aus Benzolsulfaminoacetonitril durch Abdampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (Knoevenagel, Lebach, *B.* **37**, 4101). — Nadeln (aus Wasser + wenig Alkohol). F: 165—166° (Kn., Le.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (I.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3{,}51\times 10^{-4}$ (Lovén, *Ph. Ch.* **19**, 459). Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes: Lo., *Ph. Ch.* **19**, 459. — Gibt bei der Einw. von PCl_5 in Acetylchlorid Benzolsulfochlorid (Johnson, Mc Collum, *Am.* **35**, 66).

Äthylester $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 66° (Ih., *B.* **22** Ref., 692).

Amid $C_8H_{10}O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. F: 142° (Ihrfelt, *B.* **22** Ref., 692).

Nitril $C_8H_8O_2N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man löst schwefelsaures Aminoacetonitril in Wasser, überschichtet die Lösung mit Benzol und fügt abwechselnd kleine Mengen Benzolsulfochlorid und KOH hinzu (Johnson, Mc Collum, *Am.* **35**, 58). Aus benzolsulfaminomethylschwefligsaurem Natrium (S. 43) beim Erwärmen mit einer konz. KCN-Lösung (Knoevenagel, Lebach, *B.* **37**, 4100). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 76—77° (K., L.), 80° (J., Mc C.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Wasser; sehr leicht löslich in Alkalien und NH_3 (K., L.). — Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriumäthylat N-Benzolsulfonyl-N-methyl-aminoacetonitril (s. u.) (J., Mc C.). Das Kaliumsalz liefert mit Chlorameisensäureester in Benzol bei 10—12-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade N-Benzolsulfonyl-N-carbäthoxy-aminoacetonitril (S. 46) (J., Mc C.). — $KC_8H_7O_2N_2S$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (K., L.).

N-Benzolsulfonyl-N-methyl-aminoessigsäure, Benzolsulfonylsarkosin $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Benzolsulfonyl-N-methyl-aminoacetonitril (s. u.) durch Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (Johnson, Mc Collum, *Am.* **35**, 59). — Prismen (aus Wasser). F: 179°. Leicht löslich in Alkohol. — Bleibt bei 2-stdg. Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak auf 150—155° unverändert. Wird bei 15-stdg. Erhitzen mit Salzsäure in Benzolsulfonsäure und Sarkosin (Bd. IV, S. 345) gespalten.

Äthylester $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Benzolsulfonyl-N-methyl-aminoessigsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (J., Mc C., *Am.* **35**, 60). — Öl. Kp_{15}: 215—216°.

Nitril $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Benzolsulfaminoacetonitril mit Methyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (J., Mc C., *Am.* **35**, 59). — Platten (aus Wasser). F: 97°.

N-Benzolsulfonyl-N-äthyl-aminoessigsäure $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Benzolsulfonyl-N-äthyl-aminoacetonitril durch langsames Eindampfen mit konz. Salzsäure (J., Mc C., *Am.* **35**, 61). — Platten (aus Wasser). F: 116°.

Nitril $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Benzolsulfaminoacetonitril mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (J., Mc C., *Am.* **35**, 61). — Öl. Kp_{21}: 225—235° (geringe Zersetzung).

N-Benzolsulfonyl-N-propyl-aminoessigsäure $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Benzolsulfonyl-N-propyl-aminoacetonitril durch Erwärmen mit konz. Salzsäure (J., Mc C., *Am.* **35**, 61). — Prismen (aus Wasser). F: 99—101°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Nitril $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Benzolsulfaminoacetonitril mit Natriumäthylat und Propyljodid in Alkohol (J., Mc C., *Am.* **35**, 61). — Öl.

N-Benzolsulfonyl-N-benzoyl-aminoacetonitril $C_{15}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf in Benzol suspendiertes Kaliumsalz des Benzolsulfaminoacetonitrils (J., Mc C., *Am.* **35**, 66). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110° bis 112°. — Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure in ein Gemisch aus Benzoesäure und Benzolsulfaminoessigsäure über.

N-Benzolsulfonyl-N-carbäthoxy-aminoacetonitril $C_{11}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man erwärmt in Benzol suspendiertes Kaliumsalz des Benzolsulfaminoacetonitrils 10—12 Stdn. mit der äquimolekularen Menge Chlorameisensäureester auf dem Wasserbade (J., Mc C., *Am.* **35**, 62). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—85°. — Wird beim Kochen mit 20%iger Natronlauge in Benzolsulfaminoacetonitril zurückverwandelt.

N-Benzolsulfonyl-N-cyanmethyl-aminoessigsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Benzolsulfaminoacetonitril in Natriumalkoholatlösung mit Chloressigsäureäthylester auf dem Wasserbade (J., Mc C., *Am.* **35**, 63). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 68—70°. — Geht beim Erwärmen mit Natronlauge auf 53° in 4-Benzolsulfonyl-2.6-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) über.

α-Benzolsulfamino-propionsäure, Benzolsulfonylalanin $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer warmen, stets alkalisch gehaltenen Lösung von α-Amino-propionsäure in Kalilauge mit Benzolsulfochlorid (HEDIN, *B.* **23**, 3197). — Nadeln (aus Wasser). F: 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Essigester.

β-Benzolsulfamino-propionsäure $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-propionsäure (Bd. IV, S. 401), Benzolsulfochlorid und Natronlauge bei 40—50° (v. PECHMANN, *A.* **264**, 289). — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). F: 111—112°. Leicht löslich in heißem Wasser und den meisten übrigen Lösungsmitteln.

Inakt. α-Benzolsulfamino-buttersäure $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Amino-buttersäure und Benzolsulfochlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2389). — Krystalle (aus Wasser). F: 148—149° (korr.).

δ-Benzolsulfamino-n-valeriansäure $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation einer heißen wäßr. Lösung von 20 g Benzolsulfonylpiperidin (Syst. No. 3038) mit 35 g $KMnO_4$ (SCHOTTEN, SCHLÖMANN, *B.* **24**, 3690). — Blättchen (aus Wasser). F: 97°. 100 Tle. siedenden Wassers lösen 5,8 Tle. Säure. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Eisessig, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° entsteht benzolsulfonsaure δ-Amino-valeriansäure (S. 29). — $Cu(C_{11}H_{14}O_4NS)_2$ (bei 110°). Prismen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $AgC_{11}H_{14}O_4NS$. Blättchen. — $Ba(C_{11}H_{14}O_4NS)_2$ (bei 110°). Krystallinisch. — $Zn(C_{11}H_{14}O_4NS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

Inakt. α-Benzolsulfamino-n-capronsäure $C_{12}H_{17}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man löst inakt. α-Amino-n-capronsäure (Bd. IV, S. 433) in Natronlauge und fügt abwechselnd Benzolsulfochlorid und 22%ige Kalilauge hinzu (E. FISCHER, *B.* **33**, 2382). — Prismen (aus Benzol + Ligroin), Nadeln (aus Wasser). F: 125°.

ε-Benzolsulfamino-n-capronsäure $C_{12}H_{17}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus ε-Amino-n-capronsäure (Bd. IV, S. 434), Benzolsulfochlorid und Alkali (v. BRAUN, *B.* **40**, 1839). — Nadeln (aus Wasser). Sintert von 120° an und ist bei 122° geschmolzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

In alkal. Lösung linksdrehende α-Benzolsulfamino-isobutylessigsäure, Benzolsulfonyl-l-leucin $C_{12}H_{17}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. Nadelbüschel (aus Wasser), Prismen (aus Benzol). F: 119—120° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —39° (10,9138 g wäßr. Lösung enthalten 1,085 g Benzolsulfonyl-l-leucin und 4 ccm n-Kalilauge) (E. FISCHER, *B.* **34**, 448; vgl. HEDIN, *B.* **23**, 3197).

Inakt. α-Benzolsulfamino-isobutylessigsäure, Benzolsulfonyl-dl-leucin $C_{12}H_{17}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung

von 5 g dl-Leucin (Bd. IV, S. 447) in 40 ccm n-Natronlauge mit 21 g Benzolsulfochlorid unter allmählicher Zugabe von 60 ccm 22%iger Kalilauge (E. FISCHER, *B.* **33**, 2380). — Prismen (aus Benzol + Ligroin oder Wasser). F: 146° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in 80 Tln. siedendem Wasser.

In alkal. Lösung linksdrehende α-Benzolsulfamino-β-methyl-n-valeriansäure, Benzolsulfonyl-d-isoleucin $C_{12}H_{17}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man löst 2,5 g d-Isoleucin (Bd. IV, S. 454) in 20 ccm n-Natronlauge und fügt allmählich 7,5 g Benzolsulfochlorid und 30 ccm 22%ige Kalilauge hinzu (F. EHRLICH, *B.* **37**, 1828). — Krystallisiert aus siedendem Benzol mit Krystallbenzol, welches an trockner Luft entweicht und schmilzt benzolfrei bei 149° (LOCQUIN, *Bl.* [4] **1**, 606). F: 149—150° (F. E.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, heißem Wasser, Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff (F. E.). $[\alpha]_D^{20}$: —11,63° (in n/3-NaOH; p = 7,37) (L.), —12,04° (1,5010 g Substanz und 6 ccm n-Natronlauge in 19,7118 g wäßr. Lösung) (F. E.).

Inakt. α-Benzolsulfamino-β-methyl-n-valeriansäure, Benzolsulfonyl-dl-isoleucin $C_{12}H_{17}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 169° (LOCQUIN, *Bl.* [4] **1**, 606).

ζ-Benzolsulfamino-önanthsäure $C_{13}H_{19}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. Krystallinische Flocken (aus Wasser). F: 80° (v. BRAUN, *B.* **40**, 1840).

Benzolsulfaminobernsteinsäure, Benzolsulfonylasparaginsäure $C_{10}H_{11}O_6NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Asparaginsäure, gelöst in Kali, und Benzolsulfochlorid in der Wärme (HEDIN, *B.* **23**, 3197). — Krystalle. F: 170°; schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, Alkohol, Äther und Essigester (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,15 \times 10^{-4}$ (LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 461).

α-Benzolsulfamino-glutarsäure, Benzolsulfonylglutaminsäure $C_{11}H_{13}O_6NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glutaminsäure, gelöst in Kali, und Benzolsulfochlorid in der Wärme (HEDIN, *B.* **23**, 3197). — Leicht löslich in Wasser.

α.β-Bis-benzolsulfamino-äthan, N.N'-Dibenzolsulfonyl-äthylendiamin $C_{14}H_{16}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Benzolsulfamid, gelöst in Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid und 2 Mol.-Gew. konz. Kalilauge (HINSBERG, STRUPLER, *A.* **287**, 221; SCHNEIDER, *B.* **28**, 3074). Aus Äthylendiamin, Benzolsulfochlorid und Kalilauge (H., ST.; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 70055; *Frdl.* **3**, 951). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°; schwer löslich in Wasser (H., ST.).

N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-dimethyl-äthylendiamin $C_{16}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 100 g N.N'-Dibenzolsulfonyl-äthylendiamin (s. o.), gelöst in wenig überschüssiger Natronlauge, mit 90 g CH_3I und 50 g Alkohol (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3074). — Nadeln (aus Wasser). F: 131°. Löslich in ca. 10 Tln. kochendem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Salzsäure N.N'-Dimethyl-äthylendiamin (Bd. IV, S. 250).

N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-diäthyl-äthylendiamin $C_{18}H_{24}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dibenzolsulfonyl-äthylendiamin (s. o.), C_2H_5I (oder C_2H_5Br) und Kalilauge (+ Alkohol) (HINSBERG, STRUPLER, *A.* **287**, 222; SCHNEIDER, *B.* **28**, 3076). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol), Prismen (aus $CHCl_3$). F: 152,5° (H., ST.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Wasser (H., ST.), Alkohol und Äther (SCH.). — Zerfällt mit konz. Salzsäure bei 160° in Benzolsulfonsäure und N.N'-Diäthyläthylendiamin (Bd. IV, S. 251) (H., ST.; SCH.).

α.γ-Bis-benzolsulfamino-propan, N.N'-Dibenzolsulfonyl-trimethylendiamin $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Platten (aus Alkohol). F: 96°; sehr leicht löslich in Alkohol (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 388).

α.ε-Bis-benzolsulfamino-pentan, N.N'-Dibenzolsulfonyl-pentamethylendiamin $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer alkal. Lösung von Pentamethylendiamin (Bd. IV, S. 266) mit Benzolsulfochlorid (v. BRAUN, *B.* **37**, 3588). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in heißem Alkohol und verdünnten Alkalien.

α.ζ-Bis-benzolsulfamino-hexan, N.N'-Dibenzolsulfonyl-hexamethylendiamin $C_{18}H_{24}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Hexamethylendiamin (Bd. IV, S. 269) in alkal. Lösung (SSOLONINA, Ж. **28**, 562; v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **38**, 2205). — Prismen (aus Alkohol). F: 153,5° (Ss.), 154° (v. B., M.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (Ss.) und in Äther; löslich in einem großen Überschuß von Alkalilauge (v. B., M.).

α.η-Bis-benzolsulfamino-heptan, N.N'-Dibenzolsulfonyl-heptamethylendiamin $C_{19}H_{26}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid

und Heptamethylendiamin (Bd. IV, S. 271) in alkal. Lösung (SSOLONINA, Ж. 28, 563; v. BRAUN, MÜLLER, B. 39, 4119). — Täfelchen (aus Alkohol), Krystallpulver (aus Methylalkohol + Äther oder aus Äthylalkohol + Äther). F: 104° (v. B., M., B. 38, 2207), 104,5—105,5° (Ss.). Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, sehr wenig in Äther (v. B., M., B. 38, 2207).

α.ϑ-Bis-benzolsulfamino-octan, N.N'-Dibenzolsulfonyl-oktamethylendiamin $C_{20}H_{28}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 123,5° (SSOLONINA, Ж. 28, 565).

α.ι-Bis-benzolsulfamino-nonan, N.N'-Dibenzolsulfonyl-enneamethylendiamin $C_{21}H_{30}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Enneamethylendiamin (Bd. IV, S. 272) in alkal. Lösung (SSOLONINA, Ж. 29, 412; *C.* 1897 II, 849). — Prismen (aus Alkohol). F: 74°. Unlöslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

α.μ-Bis-benzolsulfamino-dodecan, N.N'-Dibenzolsulfonyl-dodekamethylendiamin $C_{24}H_{36}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 99°; unlöslich in wäßr. Alkalien (v. BRAUN, *B.* 42, 4554).

Benzolsulfonsäure-chloramid, N-Chlor-benzolsulfamid $C_6H_6O_2NClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NHCl$. *B.* Das Kalium- bezw. das Natriumsalz entsteht beim Auflösen von Benzolsulfonsäure-dichloramid (s. u.) in warmer $10^0/_0$iger Kalilauge bezw. Natronlauge (CHATTAWAY, *Soc.* 87, 150). — $NaC_6H_5O_2NClS + 3H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Explodiert nach dem Trocknen bei 180—185°. Wird bei längerem Erhitzen mit wäßr. Alkali langsam zu Benzolsulfamid hydrolysiert. Beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure entsteht Benzolsulfonsäure-dichloramid und Benzolsulfamid. — $KC_6H_5O_2NClS + H_2O$. Prismen (aus Kalilauge), die, nach dem Trocknen über P_2O_5 rasch erhitzt, bei 140—145° explodieren. Leicht löslich in Wasser mit blaßgelber Farbe.

Benzolsulfonsäure-methylchloramid, N-Chlor-N-methyl-benzolsulfamid $C_7H_8O_2NClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NCl\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-methylamid durch eine wäßr. Lösung von unterchloriger Säure (CH., *Soc.* 87, 158). — Rhomben (aus Chloroform + Petroläther). F: 81°.

Benzolsulfonsäure-äthylchloramid, N-Chlor-N-äthyl-benzolsulfamid $C_8H_{10}O_2NClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NCl\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-äthylamid durch eine wäßr. Lösung von unterchloriger Säure (CH., *Soc.* 87, 158). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 52°.

N.N'-Dichlor-N.N'-dibenzolsulfonyl-äthylendiamin $C_{14}H_{14}O_4N_2Cl_2S_2 = [C_6H_5\cdot SO_2\cdot NCl\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus N.N'-Dibenzolsulfonyl-äthylendiamin in Eisessig mit Chlorkalklösung (CH., *Soc.* 87, 386). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 113°. Explodiert bei schnellem Erhitzen.

N.N'-Dichlor-N.N'-dibenzolsulfonyl-trimethylendiamin $C_{15}H_{16}O_4N_2Cl_2S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2\cdot NCl\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Aus N.N'-Dibenzolsulfonyl-trimethylendiamin in Eisessig mit Chlorkalklösung (CH., *Soc.* 87, 388). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 134°. Leicht löslich in Chloroform.

Benzolsulfonsäure-dichloramid, N.N-Dichlor-benzolsulfamid $C_6H_5O_2NCl_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf die Lösung von Benzolsulfamid in wenig Natronlauge (KASTLE, *Am.* 17, 707; KASTLE, KEISER, BRADLEY, *Am.* 18, 492) oder beim Versetzen der gekühlten Lösung von Benzolsulfamid in Chlorkalklösung mit Essigsäure (CHATTAWAY, *Soc.* 87, 148). — Platten (aus Chloroform + Petroläther oder aus Alkohol + wenig Wasser). F: 70° (KA.; KA., KEI., B.), 76° (CH.). Explodiert bei raschem Erhitzen (CH.). Zersetzt sich bei ca. 200° unter Entw. von Chlor, Stickstoff, HCl und Benzolsulfochlorid (CH.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, schwer in Wasser, Petroläther (CH.). — Löst sich in Kalilauge oder Natronlauge unter Bildung der Alkalisalze des Benzolsulfonsäure-chloramids (s. o.) (CH.). Bei der Einw. von Salzsäure entstehen Benzolsulfamid und Chlor, bei der Einw. von Alkohol entstehen Benzolsulfamid, Aldehyd und HCl (CH.). Wird erst bei längerem Kochen mit Wasser langsam hydrolysiert (CH.).

Benzolsulfonsäure-bromamid, N-Brom-benzolsulfamid $C_6H_6O_2NBrS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NHBr$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Auflösen von Benzolsulfamid in KOBr und Fällen der Lösung mit konz. Kalilauge oder beim Lösen von N.N-Dibrom-benzolsulfamid in Kalilauge (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 6, 380). — $NaC_6H_5O_2NBrS$ (bei 100°). Gelbliche Tafeln oder Nadeln. — $KC_6H_5O_2NBrS$ (bei 100°). Gelbliche Tafeln oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Versetzt man das Salz mit Essigsäure, so werden Benzolsulfamid und Benzolsulfonsäure-dibromamid gefällt. Wird aus der wäßr. Lösung durch KOH gefällt. Die wäßr. Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen. NH_3 regeneriert Benzolsulfamid. — $AgC_6H_5O_2NBrS + H_2O$ (?). Gelbliche Prismen.

Benzolsulfonsäure-methylbromamid, N-Brom-N-methyl-benzolsulfamid $C_7H_8O_2NBrS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-methylamid in Chloroform mit wäßr. HOBr-Lösung (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 168). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform). F: 107°. Schwer löslich in Chloroform.

N.N'-Dibrom-N.N'-dibenzolsulfonyl-äthylendiamin $C_{14}H_{14}O_4N_2Br_2S_2 = [C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NBr \cdot CH_2—]_2$. Hellgelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 134°; explodiert bei schnellem Erhitzen (CH., *Soc.* **87**, 386).

Benzolsulfonsäure-dibromamid, N.N-Dibrom-benzolsulfamid $C_6H_5O_2NBr_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NBr_2$. *B.* Beim Eintragen von Benzolsulfamid in eine überschüssige, gut gekühlte Lösung von unterbromiger Säure (bereitet durch Schütteln von in Wasser suspendiertem Quecksilberoxyd mit Brom) (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 163; vgl. HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **6**, 378; KASTLE, KEISER, BRADLEY, *Am.* **18**, 494). — Gelbe Platten (aus Chloroform). Monoklin (BEHRENS, *R.* **6**, 379). F: 115—116° (Zers.) (H., VAN D.), 116° (CH.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in warmer Essigsäure, unlöslich in kaltem Wasser (H., VAN D.). Löst sich wenig in heißem Wasser unter Übergang in Benzolsulfamid; diese Umwandlung erfolgt auch in Alkohol, Äther, Benzin, CS_2 (H., VAN D.). Löst sich in Natronlauge unter Bildung des Natriumsalzes des Benzolsulfonsäuremonobromamids (H., VAN D.). Zersetzt sich im Sonnenlicht unter Abgabe von freiem Brom (KASTLE, BEATTY, *Am.* **19**, 139).

Dibenzolsulfonyl-amin, Dibenzolsulfimid $C_{12}H_{11}O_4NS_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2NH$. *B.* Aus Benzolsulfamidnatrium und Benzolsulfochlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 125390; *C.* **1901 II**, 1185). Bei gelindem Erwärmen des Silbersalzes des Benzolsulfamids mit Benzolsulfochlorid (GERHARDT, Traité de chimie organique, Bd. III [Paris 1854], S. 75). — Krystalle (aus Äther) (G.). Leicht löslich in Sodalösung, durch Säuren wieder fällbar (H. F.).

Dibenzolsulfonyl-methylamin $C_{13}H_{13}O_4NS_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus Methylamin und Benzolsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali, neben Benzolsulfonsäure-methylamid (SSOLONINA, Ж. **31**, 645; *C.* **1899 II**, 867). — F: 104—105°. In Alkalien unlöslich.

Dibenzolsulfonyl-äthylamin $C_{14}H_{15}O_4NS_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2N \cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Schütteln von Benzolsulfonsäure-äthylamid mit Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (HINSBERG, KESSLER, *B.* **38**, 909). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82°.

Dibenzolsulfonyl-propylamin $C_{15}H_{17}O_4NS_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus Benzolsulfochlorid und Propylamin, neben Benzolsulfonsäure-propylamid (SSOLONINA, Ж. **31**, 644; *C.* **1899 II**, 867). — Krystalle (aus Alkohol). F: 65°.

Dibenzolsulfonyl-butylamin $C_{16}H_{19}O_4NS_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Butylamin, neben Benzolsulfonsäure-butylamid (Ss., Ж. **31**, 642; *C.* **1899 II**, 867). — Täfelchen. F: 89—90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol.

Dibenzolsulfonyl-isobutylamin $C_{16}H_{19}O_4NS_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Isobutylamin in Gegenwart von KOH, neben Benzolsulfonsäure-isobutylamid (Ss., Ж. **29**, 407; *C.* **1897 II**, 848). — Nadeln. F: 76°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Dibenzolsulfonyl-isoamylamin $C_{17}H_{21}O_4NS_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Isoamylamin in Gegenwart von KOH, neben Benzolsulfonsäure-isoamylamid (Ss., Ж. **29**, 407; *C.* **1897 II**, 848). — Tafeln (aus Benzol). F: 71,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Dibenzolsulfonyl-n-heptylamin $C_{19}H_{25}O_4NS_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und n-Heptylamin in Gegenwart von KOH, neben Benzolsulfonsäure-n-heptylamid (Ss., Ж. **31**, 650; *C.* **1899 II**, 868). — Platten (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol). F: 91°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Alkohol.

Tribenzolsulfonylaminoxyd, „Tribenzolsulfonylhydroxylamin" $C_{18}H_{15}O_7NS_3 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_3NO$. *B.* Durch Eintragen von 20 g Benzolsulfinsäure in 30 g rauchende Salpetersäure (D: 1,475) unter Kühlung und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser (KOENIGS, *B.* **11**, 1589; vgl. OTTO, OSTROP, *A.* **141**, 370). Durch Einleiten nitroser Gase in eine alkoh. Lösung von Benzolsulfinsäure (K., *B.* **11**, 1590). Beim Behandeln von Benzolsulfhydroxamsäure (S. 51) mit roter rauchender Salpetersäure (PILOTY, *B.* **29**, 1563). Aus Dibenzolsulfhydroxamsäure beim Behandeln ihrer alkoh. Lösung mit nitrosen Gasen unter gelindem Erwärmen (K., *B.* **11**, 618; vgl. K., *B.* **11**, 1589) oder beim Erhitzen für sich auf ca. 90° (K., *B.* **11**, 1590). — Prismen (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 86; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 280). F: 98,5° (OTTO, OSTROP), 99° (P.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, viel leichter löslich in $CHCl_3$ und Benzol (K., *B.* **11**, 1590). — Wird durch Alkalien in Benzolsulfinsäure und Salpetersäure, durch Säuren in Benzolsulfonsäure und Hydroxylamin gespalten (ANGELI, ANGELICO, SCURTI, *R. A. L.* [5] **11 I**, 556, 561).

N-Nitroso-benzolsulfaminoessigsäure $C_8H_8O_5N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Benzolsulfaminoessigsäure mit rauchender Salpetersäure (IHRFELT, *B.* **22** Ref., 692). — F: 142°.

Benzolsulfonsäure-methylnitramid, N-Nitro-N-methyl-benzolsulfamid $C_7H_8O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Auflösen von Benzolsulfonsäure-methylamid in Salpetersäure (D: 1,48) und Fällen der Lösung mit Wasser (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 16). Aus dem Silbersalz des Benzolsulfonsäure-nitramids (S. 53) mit CH_3I und Alkohol (HINSBERG, *B.* **25**, 1095). — Nadeln (aus Alkohol). F: 40° (H.), 43—44° (VAN R.).

Benzolsulfonsäure-äthylnitramid, N-Nitro-N-äthyl-benzolsulfamid $C_8H_{10}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Auflösen von 1 Tl. Benzolsulfonsäure-monoäthylamid in 8 Tln. Salpetersäure (D: 1,48) und Fällen der Lösung mit Wasser (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 14). Entsteht auch aus Benzolsulfonsäurediäthylamid und Salpetersäure (VAN R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 43—44°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. — Löst sich sehr leicht in konz. Schwefelsäure unter Bildung von Benzolsulfonsäure.

Benzolsulfonsäure-propylnitramid, N-Nitro-N-propyl-benzolsulfamid $C_9H_{12}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-propylamid und HNO_3 (SSOLONINA, Ж. **31**, 645; *C.* **1899** II, 867). — Krystalle. F: 34—35°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Benzolsulfonsäure-isopropylnitramid, N-Nitro-N-isopropyl-benzolsulfamid $C_9H_{12}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-isopropylamid und HNO_3 (Ss., Ж. **31**, 647; *C.* **1899** II, 868). — Krystalle. F: 35°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Benzolsulfonsäure-butylnitramid, N-Nitro-N-butyl-benzolsulfamid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen von Benzolsulfonsäure-butylamid in Salpetersäure (D: 1,48) (Ss., Ж. **31**, 643; *C.* **1899** II, 867). — Blättrige Krystalle. F: 29°. In Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich.

Benzolsulfonsäure-isobutylnitramid, N-Nitro-N-isobutyl-benzolsulfamid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Benzolsulfonsäure-isobutylamid in auf 0° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,50) unter Zusatz von etwas Harnstoff (Ss., Ж. **29**, 407; *C.* **1897** II, 848). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 62°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Benzolsulfonsäure-isoamylnitramid, N-Nitro-N-isoamyl-benzolsulfamid $C_{11}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 46,5°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (Ss., Ж. **29**, 408; *C.* **1897** II, 848).

β-[Benzolsulfonyl-nitramino]-γ.γ-dimethyl-α-butylen $C_{12}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot C(:CH_2)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Pinakolinnitrimins (Bd. I, S. 695) und Benzolsulfochlorid in absol. Äther beim Erhitzen (SCHOLL, *A.* **338**, 35). — Rotgelbes Öl.

N.N'-Dinitro-N.N'-dibenzolsulfonyl-enneamethylendiamin $C_{21}H_{28}O_8N_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dibenzolsulfonyl-enneamethylendiamin und Salpetersäure (D: 1,50) (auf 0° abgekühlt) unter Zusatz von Harnstoff (SSOLONINA, Ж. **29**, 413; *C.* **1897** II, 849). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87°. Explodiert bei weiterem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem Alkohol.

Phosphorigsäure-dichlorid-benzolsulfonylamid $C_6H_6O_2NCl_2SP = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot PCl_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Benzolsulfamid mit PCl_5 (unter Entwicklung von Chlor) (WICHELHAUS, *B.* **2**, 502; vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 135). — Krystalle. F: 130—131°; geht schon an feuchter Luft, ebenso beim Behandeln mit Ammoniak wieder in Benzolsulfamid über (W.).

Acetoximbenzolsulfonat, O-Benzolsulfonyl-acetoxim $C_9H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln einer konz. wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetoxim mit 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natronlauge (WEGE, *B.* **24**, 3538). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 52,5°.

Chinonmonoximbenzolsulfonat $C_{12}H_9O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot N:C_6H_4:O$. Zur Konstitution vgl. BRIDGE, *A.* **277**, 83. — *B.* Aus Chinonmonoxim (Bd. VII, S. 622), Benzolsulfochlorid und Natronlauge (BÖRNSTEIN, *B.* **29**, 1484). Entsteht neben anderen Körpern aus p-Nitroso-dimethylanilin (Syst. No. 1671) und Benzolsulfochlorid in Benzol (Bö.). — Hellgelbe Nädelchen oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 132°; leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther (Bö.).

Acetamidoximbenzolsulfonat, O-Benzolsulfonyl-acetamidoxim $C_8H_{10}O_3N_2S$ = $C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot NH\cdot C(CH_3):NH$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Acetamidoxim (Bd. II, S. 188) in Gegenwart von trockner Soda (PINNOW, *B.* **26**, 606). — F: 130°. Leicht löslich in $CHCl_3$, heißem Alkohol und Benzol, mäßig in Äther, unlöslich in Ligroin. — Beim Kochen mit Wasser entstehen Benzolsulfonsäure, Essigsäure und NH_3.

Benzolsulfonat der Äthylnitrolsäure $C_8H_8O_5N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer verd. alkal. Lösung von Äthylnitrolsäure (Bd. II, S. 189) mit Benzolsulfochlorid (WERNER, BUSS, *B.* **28**, 1281). — Würfel (aus Äther). F: 90—91°.

Benzolsulfonat der Methyl-antibenzhydroximsäure $C_{14}H_{13}O_4NS$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CH_3\\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Methyl-antibenzhydroximsäure (Bd. IX, S. 309) in 1 Mol.-Gew. verd. Kalilauge (WERNER, SUBAK, *B.* **29**, 1156). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Phenacetamidoximbenzolsulfonat $C_{14}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Benzylharnstoff beim Erhitzen von Phenacetamidoxim (Bd. IX, S. 446) mit Benzolsulfochlorid, entwässerter Soda und $CHCl_3$ (PINNOW, *B.* **24**, 4174). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade (P., *B.* **24**, 4175). Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, löslich in Chloroform, Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol (P., *B.* **24**, 4175). — Beim Kochen mit Wasser entstehen Benzylharnstoff, Benzolsulfonsäure und Phenacetamidoxim (P., *B.* **26**, 605).

Anhydro-[p-tolamidoxim-benzolsulfonat] $C_{14}H_{12}O_2N_2S$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\\ O\end{array}\!\!>\!S\!\begin{array}{l}<O\cdot N\\ \ll N\end{array}\!\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (?). *B.* Entsteht neben p-Tolyl-harnstoff bei allmählichem Versetzen eines Gemisches von 15 Tln. p-Tolamidoxim und 5,3 Tln. entwässerter Soda, verteilt in 80 Tln. $CHCl_3$, mit einer Lösung von 17,65 Tln. Benzolsulfochlorid in 40 Tln. $CHCl_3$; man verdunstet nach beendigter Reaktion das Chloroform, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisiert das Ungelöste aus Alkohol um (PINNOW, *B.* **24**, 4167, 4173). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Benzolsulfhydroxamsäure, N-Benzolsulfonyl-hydroxylamin, Pilotysche Säure $C_6H_7O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot SO(OH):N\cdot OH$. *B.* Man löst 130 g salzsaures Hydroxylamin in 45 ccm heißem Wasser, fügt eine Lösung von 42,5 g Natrium in 600 ccm absol. Alkohol so langsam hinzu, daß kein Aufkochen erfolgt, filtriert vom Natriumchlorid ab, verdünnt mit 600 ccm absol. Alkohol und trägt allmählich 100 g Benzolsulfochlorid ein; nach beendeter Reaktion verdampft man den Alkohol auf dem Wasserbade, zieht den Rückstand mit Äther aus, verdunstet die äther. Lösung und krystallisiert die zurückbleibende Benzolsulfhydroxamsäure aus Wasser um (PILOTY, *B.* **29**, 1560). — Tafeln (aus Wasser). Rhombisch (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 85). Schmilzt bei ca. 126° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter Gasentwicklung (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und in warmen Wasser, sehr wenig in $CHCl_3$, Benzol, Toluol (P.). — Bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Chlorkalk oder Jod entstehen salpetrige Säure und N.N-Dibenzolsulfonylhydroxylamin; dieselben Produkte werden auch beim Stehen mit Wasser gebildet (P.). Rauchende Salpetersäure erzeugt Tribenzolsulfonylaminoxyd (S. 49) (P.). Durch Einw. von Alkalien erfolgt Spaltung in Benzolsulfinsäure und untersalpetrige Säure $H_2N_2O_2$ (P.; ANGELI, ANGELICO, SCURTI, *R. A. L.* [5] **11** I, 555, 560; ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** I, 696). Durch Einw. von Säuren wird Benzolsulfonsäure und Hydroxylamin gebildet (ANGELI, ANGELICO, SC.). Benzolsulfhydroxamsäure führt in alkal. Lösung Aldehyde $R\cdot CHO$ in die entsprechenden Hydroxamsäuren $R\cdot C(:N\cdot OH)\cdot OH$ über, indem sie selbst zu Benzolsulfinsäure reduziert wird (RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 355). — $NaC_6H_6O_3NS$. Nädelchen (P.). — $KC_6H_6O_3NS$. Blättchen. Wird durch Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zersetzt (P.).

Benzolsulfhydroxamsäurebenzyläther, N-Benzolsulfonyl-O-benzyl-hydroxylamin $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und O-Benzylhydroxylamin (Bd. VI, S. 440) (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 81). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°; schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther (H., SA.). — Liefert, mit salpetriger Säure in Äther behandelt, ein sehr zersetzliches Nitrosoderivat als gelbes Öl, das durch Alkalien unter Stickstoffentwicklung gespalten wird (H., SA.). Wird selbst bei längerem Erhitzen mit Alkalien nicht verändert (ANGELI, ANGELICO, SCURTI, *R. A. L.* [5] **11** I, 559).

Diacetylbenzolsulfhydroxamsäure, N-Benzolsulfonyl-O.N-diacetyl-hydroxylamin $C_{10}H_{11}O_5NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von Benzolsulfhydroxamsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (PILOTY, *B.* **29**, 1562; vgl. ANGELI, ANGELICO, SCURTI, *R. A. L.* [5] **11 I**, 558; *G.* **33 II**, 300). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 85°; schwer löslich in warmem Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin (P.).

Dibenzolsulfhydroxamsäure, N.N-Dibenzolsulfonyl-hydroxylamin $C_{12}H_{11}O_5NS_2 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2N\cdot OH$. *B.* Man löst 2 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure in verd. Natronlauge, fügt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit hinzu und säuert mit Salzsäure oder Schwefelsäure an (KOENIGS, *B.* **11**, 616). Man verteilt 3,2 g Benzolsulfamid in 200 ccm Wasser, fügt die äquimolekulare Menge $NaNO_2$ hinzu und säuert mit Schwefelsäure an (HINSBERG, *B.* **27**, 598). Bei allmählichem Eintragen von $FeCl_3$-Lösung in die Lösung von Benzolsulfhydroxamsäure in Alkohol (PILOTY, *B.* **29**, 1562). Entsteht aus Benzolsulfhydroxamsäure auch durch Oxydation mit Chlorkalk oder Jod, wie auch beim Stehen mit Wasser (P.). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 109° (Zers.) (K.), 110° (P.), 126° (ANGELI, ANGELICO, SCURTI, *R. A. L.* [5] **11 I**, 559; *G.* **33 II**, 302). Löslich in Alkohol, Äther, heißem Eisessig, schwerer löslich in $CHCl_3$, Benzol, kaum löslich in CS_2, Ligroin und kaltem Wasser (K.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren (K.). Durch Einw. von Alkalien erfolgt Spaltung in Benzolsulfinsäure und salpetrige Säure (K.; ANGELI, ANGELICO, SC.). Durch Einw. von Säuren wird Benzolsulfonsäure und Hydroxylamin gebildet (ANGELI, ANGELICO, SC.).

Verbindung $C_{12}H_{11}O_5NS_2 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2NH:O$ (?) s. Bd. VI, S. 315.

Tribenzolsulfonylaminoxyd, „Tribenzolsulfonylhydroxylamin" $C_{18}H_{15}O_7NS_3 = (C_6H_5\cdot SO_2)_3NO$ s. S. 49.

Benzolsulfonsäurehydrazid, Benzolsulfonylhydrazin $C_6H_8O_2N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* In 2 Mol.-Gew. mit wenig Wasser verdünntes Hydrazinhydrat wird eine Lösung von 1 Mol.-Gew. neutralem Benzolsulfochlorid unter Umrühren schnell eingetragen (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 166). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 104—106° unter Gasentwicklung. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin, CS_2. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung. Wird bei längerem Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder auch Alkalien gespalten. Beim Erhitzen für sich oder beim Eintragen von Jod in seine alkoh. Lösung bildet sich unter Stickstoffentwicklung hauptsächlich Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 299). Wird durch salpetrige Säure in Benzolsulfonsäureazid übergeführt. Liefert mit 1 Mol.-Gew. Benzolsulfonsäurechlorid N.N'-Dibenzolsulfonyl-hydrazin. — $NaC_6H_7O_2N_2S$. Beim Erhitzen sich zersetzende Schuppen. — $C_6H_8O_2N_2S + HCl$. Nadeln. F: 150—152°.

Benzolsulfonsäure-isopropylidenhydrazid, Aceton-benzolsulfonylhydrazon $C_9H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Übergießen von gepulvertem Benzolsulfonsäurehydrazid mit wenig Aceton (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 173). — Blättchen. F: 143—145°. Unlöslich in Wasser.

Benzolsulfonsäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-benzolsulfonylhydrazon $C_{13}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Auf Zusatz von Benzaldehyd zur verd. alkoh. Lösung von Benzolsulfonsäurehydrazid (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 172). Man verreibt 30 g des Kaliumsalzes des Benzolsulfonsäure-nitramids (S. 53) mit 20 g Zinkstaub, übergießt das Gemisch mit 200 ccm Wasser und fügt unter Eiskühlung allmählich 10 ccm Eisessig hinzu; nach 2 Stunden filtriert man, übersättigt das Filtrat mit HCl, filtriert und schüttelt das Filtrat mit Benzaldehyd (HINSBERG, *B.* **27**, 600). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (H.), 110—112° (C., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (H.), sehr wenig in heißem Wasser (C., L.).

Benzolsulfonsäure-[β.β-diäthoxy-äthylhydrazid], Benzolsulfonyl-hydrazino-acetal $C_{12}H_{20}O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N_2H_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Hydrazino-acetal (Bd. IV, S. 553), Natronlauge und Benzolsulfochlorid (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* **27**, 183). — Krystalle (aus Ligroin). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in heißem Ligroin.

d-Glykose-benzolsulfonylhydrazon $C_{12}H_{18}O_7N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 5—6-stdg. Kochen von d-Glykose mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzolsulfonsäurehydrazid und 96%igem Alkohol (WOLFF, *B.* **28**, 161). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 154—155° unter Zersetzung (W.). Zersetzt sich bei 180° (KAHL, *C.* **1904 II**, 1494). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol; linksdrehend (W.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Glykose und Benzolsulfonsäurehydrazid (W.).

Benzolsulfonsäure-acetylhydrazid, N'-Benzolsulfonyl-N-acetyl-hydrazin $C_8H_{10}O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Übergießen von Benzolsulfonsäurehydrazid mit Essigsäureanhydrid (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 173). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184° (Zers.). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Eisessig.

Benzolsulfonsäure-cyanacetylhydrazid, N'-Benzolsulfonyl-N-cyanacetyl-hydrazin $C_9H_9O_3N_3S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid, Cyanacethydrazid (Bd. II, S. 591) und Natronlauge (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 689). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176°.

1-Benzolsulfonyl-semicarbazid-[α-propionsäure-äthylester]-(1), α-[Benzolsulfonyl-semicarbazino]-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_5N_3S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 557) mit Benzolsulfochlorid unter Zusatz von K_2CO_3 oder $NaHCO_3$ in Benzollösung (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1521). — Prismen (aus Alkohol). F: 151° (B., A., *B.* **33**, 1536).

N.N'-Dibenzolsulfonyl-hydrazin $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Hydrazinsulfat in möglichst wenig heißem Wasser unter Kühlung mit überschüssiger konz. Kalilauge und dann mit einem geringen Überschuß von Benzolsulfochlorid, fügt Wasser bis zur völligen Lösung hinzu und fällt vorsichtig durch Salzsäure (HINSBERG, *B.* **27**, 601; vgl. CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 174). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid auf Benzolsulfonsäurehydrazid (C., L.). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder heißem Eisessig). F: 228° (Zers.) (C., L.), ca. 245° (Zers.) (HI.). Wenig löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser (HI.). Salzbildung mit NaOH in wäßr. Lösung: HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3160. — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und FEHLINGsche Lösung (C., L.). Beim Eintragen von Jod in die alkoh. Lösung findet Stickstoffentwicklung statt (C., L.). Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien in Stickstoff und Benzolsulfinsäure (HI.). Wird durch siedende verd. Schwefelsäure nur sehr langsam gespalten (C., L.).

N-Nitroso-benzolsulfaminoessigsäure $C_8H_8O_5N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. S. 50.

Benzolsulfonsäure-nitramid, N-Nitro-benzolsulfamid $C_6H_6O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Man trägt bei 0° 50 g Benzolsulfamid in 200 ccm mit etwas Harnstoff versetzte Salpetersäure (D: 1,48) ein, fügt 100—125 g eiskalte konz. Schwefelsäure hinzu, gießt in Wasser und schüttelt mit Äther aus (HINSBERG, *B.* **25**, 1093). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 100° unter stürmischer Zersetzung (H., *B.* **25**, 1093). Äußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H., *B.* 25, 1093). Elektrische Leitfähigkeit: BAUR, *Ph. Ch.* **23**, 412, 413. — Wird von salzsaurem $SnCl_2$ in Benzolsulfamid übergeführt (H., *B.* **25**, 1094). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wurden erhalten: Ammoniak, Benzolsulfinsäure, Benzolsulfamid, Dibenzolsulfhydroxamsäure und Benzolsulfonsäurehydrazid (H., *B.* **27**, 600, 601). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) werden Diphenyldisulfid und NH_3 gebildet (H., *B.* **25**, 1094). Zerfällt beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid in Benzolsulfonsäure und Stickoxydul (H., *B.* **25**, 1094). — $KC_6H_5O_4N_2S$. Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 275°; sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (H., *B.* **25**, 1094).

Benzolsulfonsäure-alkylnitramide $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot R$ s. S. 50.

Benzolsulfonsäure-azid $C_6H_5O_2N_3S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N_3$. *B.* Zu einer Lösung von Benzolsulfonsäurehydrazid in viel Wasser wird etwas mehr als die berechnete Menge $NaNO_2$ gegeben und die Flüssigkeit unter Kühlung mit Essigsäure angesäuert (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 174). — Gelbliches Öl von schwach süßlichem Geruch. Verpufft beim Erhitzen. Verflüchtigt sich allmählich an der Luft; mit Wasserdampf wenig flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig führt zum Benzolsulfamid. Wird durch Erhitzen mit Wasser oder Alkohol auf 100° nicht verändert. Beim Kochen mit mäßig verd. Säuren oder Alkalien tritt nur sehr langsam Spaltung in Benzolsulfonsäure und Stickstoffwasserstoffsäure ein.

Substitutionsprodukte der Benzolsulfonsäure.

4-Fluor-benzol-sulfonsäure-(1), p-Fluor-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3FS = C_6H_4F\cdot SO_3H$. *B.* Aus Fluorbenzol und rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt (HOLLEMAN, *R.* **24**, 30). Aus p-Amino-benzolsulfonsäure (Syst. No. 1923) durch Diazotieren usw. (LENZ, *B.* **10**, 1136; **12**, 581). — Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (L., *B.* **10**, 1136). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr entsteht Fluorbenzol (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* **13**, 534). — Bariumsalz. Plättchen. Löslich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu 5% (H.).

Chlorid $C_6H_4O_2ClFS = C_6H_4F\cdot SO_2Cl$. Täfelchen oder Nadeln. F: 36°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther; reizt die Augen heftig zu Tränen (LENZ, *B.* **12**, 581).

Amid $C_6H_6O_2NFS = C_6H_4F \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Platten oder Nadeln (aus Wasser). F: 123°; sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Äther und Alkohol, schwerer in Wasser und Benzol (LENZ, *B.* **10**, 1137; **12**, 582).

2-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1), o-Chlor-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus o-Amino-benzolsulfonsäure (Syst. No. 1923) durch Überführen in das Diazoderivat und Erhitzen des letzteren mit bei 0° gesättigter Salzsäure unter Druck (BAHLMANN, *A.* **186**, 325).

Chlorid $C_6H_4O_2Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem trocknen Kaliumsalz der o-Chlorbenzolsulfonsäure und PCl_5 (B., *A.* **186**, 325). — Säulen (aus Äther). F: 28,5° (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure bei Gegenwart von $PtCl_4$ o-Chlor-phenylmercaptan (Bd. VI, S. 326) (FRIEDLÄNDER, MAUTHNER, *C.* **1904** II, 1176).

Amid $C_6H_6O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol) (LIMPRICHT, *A.* **180**, 110). F: 188° (BAHLMANN, *A.* **186**, 325).

3-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1), m-Chlor-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus m-Amino-benzolsulfonsäure (Syst. No. 1923) durch Diazotierung und Eindampfen des Diazoderivats mit Salzsäure (KIESELINSKY, *A.* **180**, 108). Aus 5-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) durch Diazotierung und 1-stdg. Erhitzen des Diazoderivats mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° (PAAL, *B.* **34**, 2754). — Zerfließliche Blätter oder Tafeln. Leicht löslich in Alkohol (K.). — Das Kaliumsalz liefert bei der Destillation mit KCN Isophthalsäuredinitril (Bd. IX, S. 836) (V. MEYER, STÜBER, *A.* **165**, 166). — $KC_6H_4O_3ClS$. Tafeln (aus 94%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser (K.). — $Cu(C_6H_4O_3ClS)_2 + 5H_2O$. Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (K.). — $AgC_6H_4O_3ClS$. Tafeln und Blättchen. Leicht löslich in Wasser (K.). — $Ca(C_6H_4O_3ClS)_2$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (K.). — $Ba(C_6H_4O_3ClS)_2 + 1^1/_2H_2O$ (P.). Tafeln. Schwer löslich in Wasser und in Alkohol in der Kälte (K.). — $La(C_6H_4O_3ClS)_3 + 9H_2O$. Prismen. 100 g Wasser von 15° lösen 13,1 g anhydrisches Salz (HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 96). — $Pr(C_6H_4O_3ClS)_3 + 9H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser von 15° lösen 12,6 g anhydrisches Salz (H.).

Chlorid $C_6H_4O_2Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und PCl_5 (PAAL, *B.* **34**, 2755). — Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch (KIESELINSKY, *A.* **180**, 110).

Amid $C_6H_6O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und gasförmigem NH_3 (PAAL, *B.* **34**, 2755). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser; F: 148° (KIESELINSKY, *A.* **180**, 110), 147° (P.).

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1), p-Chlor-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus Chlorbenzol beim Erhitzen mit gewöhnlicher konz. Schwefelsäure im Wasserbade (GLUTZ, *A.* **143**, 184), beim Eintragen in ein Gemisch gleicher Volumina konz. und rauchender Schwefelsäure (R. OTTO, BRUMMER, *A.* **143**, 102) oder, neben sehr wenig Bis-[4-chlor-phenyl]-sulfon (Bd. VI, S. 327), beim Eintragen in ein Gemisch gleicher Gewichtsteile konz. Schwefelsäure und krystallinischer Pyroschwefelsäure (P. FISCHER, *B.* **24**, 3188). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure auf 1 Mol.-Gew. Chlorbenzol, neben geringen Mengen Bis-[4-chlor-phenyl]-sulfon und p-Chlor-benzolsulfochlorid (BECKURTS, R. OTTO, *B.* **11**, 2064). Aus p-Amino-benzolsulfonsäure (Syst. No. 1923) durch Diazotieren und Kochen des Diazoderivats mit Salzsäure (GOSLICH, *A.* **180**, 106). — Die freie Säure ist ein Sirup, der im Exsiccator über Schwefelsäure zu zerfließlichen Nadeln erstarrt (GLUTZ, *A.* **143**, 184). F: 68°; siedet im Vakuum des Kathodenlichtes bei 147—148° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3208). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (R. OT., BR.). — Gibt bei gelindem Erwärmen mit Natriumamalgam in schwach sauer gehaltener Lösung Benzolsulfonsäure (GL.). Bei der Nitrierung in konz. Schwefelsäure entsteht 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) neben geringen Mengen 4-Chlor-1-nitro-benzol (P. FISCHER, *B.* **24**, 3188; vgl. GL.). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Resorcin (OPPENHEIM, VOGT, *A. Spl.* **6**, 377). Bei der Destillation des Natriumsalzes mit entwässertem Kaliumferrocyanid wird Terephthalsäuredinitril (Bd. IX, S. 846) gebildet (NOELTING, *B.* **8**, 1113). — $NaC_6H_4O_3ClS + H_2O$. Würfelähnliche Krystalle (aus Wasser) (GL.; R. OTTO, *A.* **145**, 327). — $KC_6H_4O_3ClS$. Blättchen (aus absol. Alkohol) (R. OT., BR.). Monoklin prismatisch (BOERIS, *Z. Kr.* **20**, 526; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 304). — $Cu(C_6H_4O_3ClS)_2 + 5H_2O$. Nadeln (GL.). Enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure $2^1/_2H_2O$ (R. OT.). — $AgC_6H_4O_3ClS$. Schüppchen (GL.). — $Ca(C_6H_4O_3ClS)_2 + 1^1/_4H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Alkohol (R. OT., BR.). — $Ba(C_6H_4O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Schüppchen (aus Wasser) (GL.). Verwittert an der Luft (R. OT.). — $Pb(C_6H_4O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (GL.). Verwittert an der Luft (R. OT.).

Methylester $C_7H_7O_3ClS = C_6H_4Cl\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Chlor-benzolsulfochlorid bei 3-tägigem Stehen in methylalkoholischer Lösung in der Kälte (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2260). — Krystalle. F: 50,5°. Kp_{15}: 165—166°.

Äthylester $C_8H_9O_3ClS = C_6H_4Cl\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Chlor-benzolsulfochlorid bei 8-tägigem Stehen mit Äthylalkohol bei niederer Zimmertemperatur (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2260). — F: 25—26°. Kp_{15}: 171—172°.

Chlorid $C_6H_4O_2Cl_2S = C_6H_4Cl\cdot SO_2Cl$. *B.* Neben wenig Bis-[4-chlor-phenyl]-sulfon (Bd. VI, S. 327), bei der Einw. von überschüssiger Chlorsulfonsäure auf Chlorbenzol (ULLMANN, KORSELT, *B.* **40**, 642; vgl. BECKURTS, R. OTTO, *B.* **11**, 2064), zweckmäßig bei ca. 25° (PUMMERER, *B.* **42**, 1802). Neben p-Chlor-benzolsulfonsäure und wenig Bis-[4-chlor-phenyl]-sulfon beim Sättigen einer Lösung von Chlorbenzol in rauchender Schwefelsäure (50% SO_3) mit Chlorwasserstoff (U., Ko.). Neben wenig Bis-[4-chlor-phenyl]-sulfon, beim Behandeln von Chlorbenzol mit einem Gemisch von 60 g Chlorsulfonsäure und 20 g rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) (U., Ko.). Aus dem trocknen Alkalisalz der p-Chlor-benzolsulfonsäure und PCl_5 (R. OTTO, *A.* **143**, 106; GOSLICH, *A.* **180**, 106). — Prismen oder Tafeln (aus Äther). F: 53° (G.). Kp_{15}: 141° (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2260). Leicht löslich in Äther und Benzol (R. O.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure p-Chlor-phenylmercaptan (Bd. VI, S. 326) (R. O.). Bildet bei der Einw. von konz. wäßr. Na_2S-Lösung 4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1) (S. 82) (TROEGER, HURDELBRINK, *J. pr.* [2] **65**, 89). Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 200—220° p-Dichlor-benzol (NOELTING, *B.* **8**, 1091). Gibt mit Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ Bis-[4-chlor-phenyl]-sulfon (U., Ko.).

Bromid $C_6H_4O_2ClBrS = C_6H_4Cl\cdot SO_2Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf unter Wasser befindliche p-Chlor-benzolsulfinsäure (R. OTTO, *A.* **145**, 324). — Strahlig krystalline Masse (aus Äther). F: 52—53°.

Amid $C_6H_6O_2NClS = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) mit Ammoniak (R. OTTO, BRUMMER, *A.* **143**, 108; GOSLICH, *A.* **180**, 106). — Nadeln (aus heißem Wasser), Säulen (aus kalt gesättigter wäßr. Lösung beim Verdunsten). F: 143—144° (R. O., B.; G.). Leicht löslich in heißem Wasser, Äther und Alkohol (R. O., B.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäufe auf 180° unter Bildung von p-Chlor-benzolsulfonsäure (G.). Liefert, in Natronlauge gelöst, mit Bromwasser 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-dibromamid (s. u.) (KASTLE, *Am.* **17**, 704; KA., KEISER, BRADLEY, *Am.* **18**, 494).

Dibromamid $C_6H_4O_2NClBr_2S = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot NBr_2$. *B.* Aus p-Chlor-benzolsulfamid, gelöst in Natronlauge, und Bromwasser (KASTLE, *Am.* **17**, 704; KA., KEISER, BRADLEY, *Am.* **18**, 494). — Gelbe Krystalle.

2.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Cl_2S = C_6H_3Cl_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus m-Dichlor-benzol und rauchender Schwefelsäure bei 230° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 97). — Liefert beim Nitrieren 4.6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 120345; *C.* **1901** I, 1127). — Salze: BE., K. $Ca(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich. — $Ba(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 3H_2O$. Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich.

2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Cl_2S = C_6H_3Cl_2\cdot SO_3H$. *B.* Man leitet die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in p-Dichlor-benzol (LESIMPLE, *Z.* **1868**, 226). — Säulen (aus Wasser). Schmilzt über 100°; leicht löslich in Wasser, wenig in Äther (L.). — Liefert in der Alkalischmelze bei 170—190° 4-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1551) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132423; *C.* **1902** II, 170). — Salze: LESIMPLE. $NH_4C_6H_3O_3Cl_2S + H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $NaC_6H_3O_3Cl_2S + H_2O$. Sechsseitige Tafeln. — $KC_6H_3O_3Cl_2S + H_2O$. Säulen oder Tafeln. Unlöslich in Alkohol und Äther. — $AgC_6H_3O_3Cl_2S$. Nadeln. — $Mg(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_6H_3O_3Cl_2S)_2$. Blättchen. — $Pb(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

3.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Cl_2S = C_6H_3Cl_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus o-Dichlor-benzol und rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 210° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 41; **182**, 94); nach FRIEDEL, CRAFTS (*A. ch.* [6] **10**, 413 Anm.) erfolgt die Sulfurierung von o-Dichlor-benzol mit einem Gemisch von 1 Vol. konzentrierter + 1 Vol. rauchender Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man salzt die durch Sulfurierung des rohen Dichlorbenzols entstandene 3.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) nach Entfernung des ausgeschiedenen p-Dichlor-benzols aus dem Sulfurierungsgemisch mit KCl oder NaCl aus (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 137119; *C.* **1903** I, 112). — 3.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) gibt bei der Nitrierung ein Gemisch von 4.5-Dichlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und 3.4-Dichlor-2-nitro- oder 4.5-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Akt.-Ges. f.

Anilinf., D. R. P. 175022; *C.* **1906** II, 1536). Liefert bei der Kalischmelze 1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1563) (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron). — Salze: B., K., *A.* **176**, 41, 42. $Ca(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln.

2.4.5-Trichlor-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3Cl_3S = C_6H_2Cl_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.2.4-Trichlor-benzol und rauchender Schwefelsäure im Wasserbade (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **192**, 231). — Liefert durch Nitrierung und Reduktion der entstandenen Nitroverbindung 2.4.5-Trichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 139327; *Frdl.* **6**, 896; NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 81). — $Ca(C_6H_2O_3Cl_3S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (BEI., K.). — $Ba(C_6H_2O_3Cl_3S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (BEI., K.). — $Pb(C_6H_2O_3Cl_3S)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (BEI., K.).

2.3.4.5-Tetrachlor-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3Cl_4S = C_6HCl_4 \cdot SO_3H$. *B.* Man behandelt die diazotierte 2.4.5-Trichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit einer salzsauren Kupferchlorürlösung (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 81). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $NaC_6HO_3Cl_4S + H_2O$. Nadelbüschel. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6HO_3Cl_4S)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Sehr wenig löslich.

2-Brom-benzol-sulfonsäure-(1), o-Brom-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3BrS = C_6H_4Br \cdot SO_3H$. *B.* Aus o-Amino-benzolsulfonsäure durch Diazotierung und Eindampfen des Diazoderivats mit Bromwasserstoffsäure (BAHLMANN, *A.* **181**, 203; vgl. BERNDSEN, LIMPRICHT, *A.* **177**, 101). — Zerfließliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol (BA., *A.* **181**, 204). — Auf Zusatz von Bromwasser zur Lösung des Silbersalzes entstehen zunächst 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) und eine isomere Dibrombenzolsulfonsäure, deren Chlorid bei 97—98° und deren Amid bei 252° schmilzt; überschüssiges Brom liefert daneben zwei (?) Tribrombenzolsulfonsäuren (BA., *A.* **181**, 206). 2-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) liefert beim Erwärmen mit höchst konz. Salpetersäure 6-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1), neben sehr wenig 2-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (BA., *A.* **186**, 315). Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin (BE., LI.; LI., *B.* **7**, 1352) — Salze: BA., *A.* **181**, 204. Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. — $NH_4C_6H_4O_3BrS$. Tafeln. — $KC_6H_4O_3BrS + H_2O$. Vierseitige Tafeln. — $AgC_6H_4O_3BrS$. Blättchen — $Ca(C_6H_4O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Ba(C_6H_4O_3BrS)_2 + 1$ oder $2H_2O$. Säulen oder Nadeln. — $Pb(C_6H_4O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Säulen.

Chlorid $C_6H_4O_2ClBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (BERNDSEN, LIMPRICHT, *A.* **177**, 101). — Prismen (aus Äther). F: 51° BAHLMANN, *A.* **181**, 206).

Amid $C_6H_6O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 186° (BE., LI., *A.* **177**, 102; BA., *A.* **181**, 206). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (BE., LI.).

3-Brom-benzol-sulfonsäure-(1), m-Brom-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3BrS = C_6H_4Br \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Benzolsulfonsäure mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° (GARRICK, *Z.* **1869**, 549) oder mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° (GENZ, *B.* **2**, 405). Man versetzt benzolsulfonsaures Silber in Wasser mit Brom, solange noch AgBr ausfällt (NOELTING, PLAWSKI, *B.* **8**, 819; LIMPRICHT, *A.* **186**, 135). Man diazotiert m-Amino-benzolsulfonsäure und erwärmt die Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure (BERNDSEN, *A.* **177**, 92). — Die freie Säure bildet zerfließliche Krystalle. — Beim Behandeln der wäßr. Lösung des Silbersalzes mit Brom entstehen AgBr, Bromanil (Bd. VII, S. 642), 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) und 3.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (LI., *A.* **186**, 137). Die freie Säure (THOMAS, *A.* **186**, 124) bezw. das Bariumsalz (BE.) liefern beim Nitrieren mit konz. Salpetersäure 5-Brom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Resorcin (LI., *B.* **7**, 1352; BE.). Beim Destillieren von m-brom-benzolsulfonsaurem Kalium mit entwässertem Kaliumferrocyanid entsteht Isophthalsäuredinitril (Bd. IX, S. 836) (LI., *A.* **180**, 92). — $NaC_6H_4O_3BrS + H_2O$. Nadeln (DIMROTH, *C.* **1901** I, 454). — $KC_6H_4O_3BrS + H_2O$. Sternförmige Gruppen (GAR.). 100 ccm einer wäßr. Lösung enthalten bei 6° 4,28 g wasserfreies Salz (BE.). — $Cu(C_6H_4O_3BrS)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GENZ). — $AgC_6H_4O_3BrS$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (LI., *A.* **186**, 136). — $Ca(C_6H_4O_3BrS)_2 + H_2O$ (GAR.). — $Ba(C_6H_4O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Zu Warzen vereinigte Blättchen oder Prismen. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 14° 3,43 g trocknes Salz (LI., *A.* **186**, 136). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol

(GENZ). — $Zn(C_6H_4O_3BrS)_2 + 6H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (GAR.). — $La(C_6H_4O_3BrS)_3 + 9H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser von 15° lösen 12,9 g wasserfreies Salz (HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 98). — $Di(C_6H_4O_3BrS)_3 + 9H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser von 15° lösen 14,3 g wasserfreies Salz (H.). — $Pb(C_6H_4O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Warzen. 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 7° 5,464 Tle. wasserfreies Salz (BE.). — $Pb(C_6H_4O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Krystallkörner (GAR.).

Chlorid $C_6H_4O_2ClBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natrium- oder Kaliumsalz der Säure und PCl_5 (BERNDSEN, *A.* **177**, 94). — Öl.

Amid $C_6H_6O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und konz. Ammoniak (BERNDSEN, *A.* **177**, 94). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 153—154°. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, viel leichter in Alkohol.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1), p-Brom-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3BrS = C_6H_4Br \cdot SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure (COUPER, *C. r.* **45**, 231; *A.* **104**, 226; GARRICK, *Z.* **1869**, 549; GOSLICH, *A.* **180**, 95; NOELTING, *B.* **8**, 595). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Brombenzol, neben 4.4'-Dibrom-sulfobenzid (Bd. VI, S. 331) (NOELTING, *B.* **8**, 596; BECKURTS, R. OTTO, *B.* **11**, 2065; vgl. ARMSTRONG, *Soc.* **24**, 173; *Z.* **1871**, 321). Aus p-Amino-benzolsulfonsäure durch Diazotierung und Erhitzen des Diazoderivats mit Bromwasserstoffsäure (V. MEYER, *A.* **156**, 291; GOSLICH, *A.* **180**, 96). — Die freie Säure bildet zerfließliche Nadeln. F: 88° (GAR.), 102—103° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3208). Siedet im Vakuum des Kathodenlichtes bei 155° (KR., W.). — Die wäßr. Lösung des Silbersalzes gibt mit Brom 3.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (GO., *A.* **186**, 149). Beim Eintragen des Bariumsalzes in Salpetersäure (D: 1,5) entsteht 4-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (GO., *A.* **180**, 98; vgl. FRICKE, *J. pr.* [2] **2**, 225). p-Brom-benzolsulfonsäure wird durch Einleiten von SO_3 und Erhitzen der entstandenen Flüssigkeit im geschlossenen Rohr auf 200—220° (V. MEYER, NOE., *B.* **7**, 1311) oder durch Erhitzen mit 8—10 Tln. krystallisierter Pyroschwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 200—240° (P. FISCHER, *B.* **24**, 3805) in 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Syst. No. 1537) übergeführt. Beim Destillieren des Kaliumsalzes mit KCN (IRELAN, *Z.* **1869**, 164; BARTH, SENHOFER, *A.* **174**, 242) oder entwässertem Kaliumferrocyanid (LIMPRICHT, *A.* **180**, 89) entsteht Terephthalsäure-dinitril (Bd. IX, S. 846). — $NH_4C_6H_4O_3BrS$. Säulen (GO., *A.* **180**, 97). — $KC_6H_4O_3BrS$. Nadeln. 100 ccm wäßr. Lösung von 10° enthalten 10,95 g Salz (GO.). — $Cu(C_6H_4O_3BrS)_2 + 6H_2O$. Hellblaue Tafeln. Leicht löslich in Wasser (GAR.). — $AgC_6H_4O_3BrS$. Nadeln. Sehr schwer löslich (GO.). — $Ca(C_6H_4O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Monokline (RINNE, *B.* **20**, 3085) Krystalle. 100 ccm Lösung von 11° enthalten 20,08 Tle. wasserfreies Salz (GO.). — $Ba(C_6H_4O_3BrS)_2$. Blättchen (GAR.; NOE.). 100 ccm Lösung von 11° enthalten 2,67 g Salz (GO.). — $Ba(C_6H_4O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Krystallisiert beim langsamen Erkalten aus nicht zu konzentrierten Lösungen in Warzen (NOE.). — $Zn(C_6H_4O_3BrS)_2 + 6H_2O$. Krystalle (GAR.). — $Pb(C_6H_4O_3BrS)_2$. Warzen (GAR.; NOE.). — $Pb(C_6H_4O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Tafeln (NOE.). 100 ccm Lösung von 10° enthalten 4,92 g wasserfreies Salz (GO.).

Methylester $C_7H_7O_3BrS = C_6H_4Br \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Stehenlassen des p-Brombenzolsulfochlorids mit Methylalkohol bei niederer Temperatur (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2260). — Tafeln. F: 60°. Kp_{15}: 176°.

Äthylester $C_8H_9O_3BrS = C_6H_4Br \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid beim Stehen mit Äthylalkohol (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2261). — Platten. F: 39,5°; Kp_{15}: 181—182° (KR., R.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser allein oder in Gegenwart von Säuren oder Salzen: KASTLE, MURRILL, FRAZER, *Am.* **19**, 894.

Chlorid $C_6H_4O_2ClBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz der p-Brom-benzolsulfonsäure und PCl_5 unter schwachem Erwärmen (HÜBNER, ALSBERG, *A.* **156**, 326). — Säulen (aus Äther). Triklin (H., A.); monoklin prismatisch (MUMMERY, *C.* **1914** II, 1188; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 314). F: 75—76° (H., A.). Kp_{15}: 153° (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2260). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80° wird HCl entwickelt; gibt man dann Wasser hinzu, so wird p-Brom-benzolsulfonsäure regeneriert (NOELTING, *B.* **8**, 597).

Amid $C_6H_6O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Ammoniak (GOSLICH, *A.* **180**, 98). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 160—161° (GO.), 166° (NOELTING, *B.* **8**, 598). — Bei der Einw. von Acetylchlorid entsteht N-Acetyl-[4-brom-benzolsulfonsäure-(1)-amid] (NOE.).

Äthylamid $C_8H_{10}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylamin und p-Brombenzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali, neben wenig Bis-[4-brom-benzol-sulfonyl-(1)]-äthylamin (S. 58) (SSOLONINA, Ж. **31**, 646; *C.* **1899** II, 867). — Krystalle. F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Propylamid $C_9H_{12}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propylamin und p-Brom-benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali, neben wenig Bis-[4-brom-benzol-

sulfonyl-(1)]-propylamin (SSOLONINA, Ж. 31, 645; C. 1899 II, 867). — Weiße Krystalle. F: 65°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Isopropylamid $C_9H_{12}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylamin und p-Brom-benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali (SSOLONINA, Ж. 31, 647; C. 1899 II, 868). — Krystalle. F: 99,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Butylamid $C_{10}H_{14}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Butylamin und p-Brom-benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali, neben Bis-[4-brom-benzolsulfonyl-(1)]-butylamin (SSOLONINA, Ж. 31, 643; C. 1899 II, 867). — Krystalle. F: 58°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

sek.-Butylamid $C_{10}H_{14}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus sek.-Butylamin (Bd. IV, S. 161) und p-Brom-benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali (Ss., Ж. 31, 646; C. 1899 II, 868). — Krystalle. F: 80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

N-Acetyl-[4-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_8H_8O_3NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von p-Brom-benzolsulfamid mit Acetylchlorid (NOELTING, *B.* 8, 598). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 199°.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-dichloramid, N.N-Dichlor-[4-brom-benzolsulfonsäure-(1)-amid] $C_6H_4O_2NCl_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NCl_2$. *B.* Beim Leiten von Chlor in eine natronalkalische Lösung von p-Brom-benzolsulfamid (KASTLE, KEISER, BRADLEY, *Am.* 18, 493). — Krystallpulver. F: 106°.

Bis-[4-brom-benzol-sulfonyl-(1)]-äthylamin $C_{14}H_{13}O_4NBr_2S_2 = (C_6H_4Br \cdot SO_2)_2N \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge aus Äthylamin und p-Brom-benzolsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali, neben 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylamid (S. 57) (SSOLONINA, Ж. 31, 646; C. 1899 II, 867). — Blättchen. F: 132°.

Bis-[4-brom-benzol-sulfonyl-(1)]-propylamin $C_{15}H_{15}O_4NBr_2S_2 = (C_6H_4Br \cdot SO_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-propylamid (S. 57) bei der Einw. von p-Brom-benzolsulfochlorid auf Propylamin in Gegenwart von Alkali (Ss., Ж. 31, 645; C. 1899 II, 867). — Nadeln. F: 127°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Bis-[4-brom-benzol-sulfonyl-(1)]-butylamin $C_{16}H_{17}O_4NBr_2S_2 = (C_6H_4Br \cdot SO_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-butylamid aus Butylamin und p-Brom-benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali (Ss., Ж. 31, 643; C. 1899 II, 867). — Krystalle. F: 116°. Unlöslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-propylnitramid, N-Nitro-N-propyl-[4-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_9H_{11}O_4N_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen von 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-propylamid in Salpetersäure (D: 1,48) (Ss., Ж. 31, 645; C. 1899 II, 867). — Krystalle. F: 44°.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-isopropylnitramid, N-Nitro-N-isopropyl-[4-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_9H_{11}O_4N_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-isopropylamid und Salpetersäure (Ss., Ж. 31, 648; C. 1899 II, 868). — Krystalle. F: 82—83°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-butylnitramid, N-Nitro-N-butyl-[4-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_{10}H_{13}O_4N_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-butylamid und Salpetersäure (Ss., Ж. 31, 643; C. 1899 II, 867). — Krystalle. F: 37—38°.

5-Chlor-2-brom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3ClBrS = C_6H_3ClBr \cdot SO_3H$. *B.* Neben 6-Chlor-3-brom-benzol-sulfonsäure-(1) aus p-Chlor-brombenzol und Schwefelsäure (ARMSTRONG, *Report of the British Association for the advancement of science* 1899, 687). Aus 6-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Austausch von NH_2 gegen Cl (A., BRIGGS, *Chem. N.* 65, 139).

Chlorid $C_6H_3O_2Cl_2BrS = C_6H_3ClBr \cdot SO_2Cl$. Tafeln. F: 46° (A., B.).

Amid $C_6H_5O_2NClBrS = C_6H_3ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 191° (A., B.).

6-Chlor-3-brom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3ClBrS = C_6H_3ClBr \cdot SO_3H$. *B.* Aus p-Chlor-brombenzol und Schwefelsäure (A., B., *Chem. N.* 65, 138), neben 5-Chlor-2-brom-benzol-sulfonsäure-(1) (A., *Report of the British Association for the advancement of science* 1899, 687). Aus 6-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Austausch von NH_2 gegen Br (A., B.).

Chlorid $C_6H_3O_2Cl_2BrS = C_6H_3ClBr \cdot SO_2Cl$. Prismen. F: 66° (A., B.).

Amid $C_6H_5O_2NClBrS = C_6H_3ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 178° (A., B.).

2.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Br_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Diazotierung und Erhitzen des Diazoderivats mit Alkohol, Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Druck (LANGFURTH, *A.* **191**, 184; vgl. BÄSSMANN, *A.* **191**, 232). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei 80° unter Verlust des Krystallwassers, wird dann fest und schmilzt nun bei 110° (LA.). Leicht löslich in Alkohol, nicht in Äther (LA.). — Zerfällt mit konz. Bromwasserstoffsäure bei 180° in H_2SO_4 und m-Dibrom-benzol (LIMPRICHT, *B.* **10**, 1539; LA.). Gibt bei der Einw. von konz. Salpetersäure 4.6-Dibrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (BÄ.). — $NH_4C_6H_3O_3Br_2S$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (LA.). — $KC_6H_3O_3Br_2S$. Blätter oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser (LA.). — $AgC_6H_3O_3Br_2S$. Prismen. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (LA.). — $Ca(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 3 H_2O$. Blätter und Nadeln. 100 g Lösung von 11° enthalten 3,246 g wasserfreies Salz (LA.). — $Ba(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + H_2O$. Prismen oder Blättchen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 8° 0,8384 g wasserfreies Salz (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 272). — $Ba(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 2 H_2O$. Prismen und Schuppen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 20,5° 1,0087 g wasserfreies Salz (BÄ.). — $Pb(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 3 H_2O$. Säulen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 7° 1,253 g wasserfreies Salz (LA.).

Chlorid $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem trocknen Kaliumsalz der Säure und PCl_5 beim Erhitzen (LANGFURTH, *A.* **191**, 184). — Tafeln und Säulen (aus Äther). F: 79° bis 79,5° (LA.; BÄSSMANN, *A.* **191**, 234).

Amid $C_6H_5O_2NBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid beim Erwärmen mit Ammoniak (BÄSSMANN, *A.* **191**, 233). — Nadeln. F: 190° (LANGFURTH, *A.* **191**, 188; BÄ.). — Gibt bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder besser beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° das Ammoniumsalz der 2.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (BÄ.).

2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Br_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Lösen von p-Dibrom-benzol in rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (HÜBNER, WILLIAMS, *A.* **167**, 118) oder rascher bei 80—100° (WOELZ, *A.* **168**, 81; BORNS, *A.* **187**, 351). Neben einer nicht näher untersuchten Dibrombenzolsulfonsäure beim Behandeln von 2-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) mit Bromwasser (BAHLMANN, *A.* **181**, 206). Neben 3.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) beim Behandeln der wäßr. Lösung des Silbersalzes der 3-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) mit Brom (LIMPRICHT, *A.* **186**, 137). Aus 5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Diazotierung und Erwärmen der Diazoverbindung mit konz. Bromwasserstoffsäure (THOMAS, *A.* **186**, 130; BA., *A.* **186**, 312). Aus 6-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) durch Diazotierung und Erwärmen der Diazoverbindung mit konz. Bromwasserstoffsäure (BA., *A.* **186**, 321). — Die freie Säure krystallisiert mit 3 H_2O in nicht zerfließlichen Säulen (LI., *A.* **186**, 139). Schmilzt unter Wasserverlust bei 98°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 128° (BO., *A.* **187**, 352). Sie löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, kaum in Äther (HÜ., WI.). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 220° bleibt die Säure unverändert; beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 250° tritt völlige Spaltung in H_2SO_4 und p-Dibrom-benzol ein (LIMPRICHT, *B.* **10**, 1539). — $NH_4C_6H_3O_3Br_2S$. Nadeln oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (WOELZ; BORNS). — $NaC_6H_3O_3Br_2S + 1^1/_2 H_2O$. Leicht lösliche Nadeln (HÜ., WI.; BO.). — $KC_6H_3O_3Br_2S + 1 H_2O$. Nadeln (HÜ., WI.) oder Säulen (LI., *A.* **186**, 142; BO.). 100 g wäßr. Lösung von 21° enthalten 5,475 g trocknes Salz (LI.). — $Cu(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 14 H_2O$. Hellblaue, rasch verwitternde Blätter (WOELZ). — $AgC_6H_3O_3Br_2S + ^1/_2 H_2O$. Nadeln. 100 g wäßr. Lösung von 10° enthalten 1,646 Tle. trocknes Salz (BO.). — $AgC_6H_3O_3Br_2S + 3 H_2O$. Leicht lösliche Nadeln (HÜ., WI.). — $Ca(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 4 H_2O$. Nadeln (HÜ., WI.). 100 g wäßr. Lösung von 22° enthalten 5,571 g trocknes Salz (LI., *A.* **186**, 144). — $Ca(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 9 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol (WOELZ). — $Ca(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 10 H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BO.). — $Ba(C_6H_3O_3Br_2S)_2$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in Alkohol (WOELZ). — $Ba(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + H_2O$. Blättchen oder Nadeln (THOMAS, *A.* **186**, 131; LI., *A.* **186**, 141; BA., *A.* **186**, 313, 321; BO.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 19° 1,144 g (LI.), bei 10° 1,078 g (BA.) trocknes Salz. — $Ba(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 2 H_2O$. Nadeln, Säulen oder Blättchen (HÜ., WI.; BA., *A.* **186**, 312, 321; BO.). — $Ba(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 3 H_2O$ (BA.). — $Ba(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 5 H_2O$. Prismen und Nadeln (BO.). — $Ba(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 7 H_2O$. Säulen. 100 g wäßr. Lösung von 16° enthalten 1,0026 g trocknes Salz (BO.). — $Pb(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 3 H_2O$. Blättchen (WOELZ). 100 g wäßr. Lösung von 21° enthalten 2,493 g trocknes Salz (LI., *A.* **186**, 144).

Äthylester $C_8H_8O_3Br_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Aceton). Rhombisch (COLGATE, RODD, *Chem. N.* **100**, 222; *Soc.* **97** [1910], 1600; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 313). F: 106° (C., R.).

Anhydrid $C_{12}H_6O_5Br_4S_2 = (C_6H_3Br_2 \cdot SO_2)_2O$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g p-Dibrom-benzol mit 6,5 ccm krystallisierter Pyroschwefelsäure (ROSENBERG, *B.* **19**, 653). — Amorph. Sehr wenig löslich, selbst bei Siedehitze, in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird von kochendem Wasser sehr schwer zersetzt, leichter durch kochende Alkalien, dabei in 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) übergehend. Liefert beim Kochen mit PCl_5 und $POCl_3$ 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid.

Chlorid $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (BAHLMANN, *A.* **181**, 207; THOMAS, *A.* **186**, 131; LIMPRICHT, *A.* **186**, 138). Beim Kochen des Anhydrids mit PCl_5 und $POCl_3$ (ROSENBERG, *B.* **19**, 653). — Tafeln oder Blättchen (aus Äther), Krystalle (aus Benzol-Petroläther). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Chem. N.* **100**, 222; *Soc.* **97** [1910], 1597; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 318). F: 71° (TH.; C., RODD.).

Bromid $C_6H_3O_2Br_3S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2Br$. Tafeln (aus Benzol-Petroläther). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Chem. N.* **100**, 222; *Soc.* **97** [1910], 1597; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 319). F: 114° (C., R.).

Amid $C_6H_5O_2NBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (BAHLMANN, *A.* **181**, 207). — Nadeln. F: 193° (THOMAS, *A.* **186**, 132; LIMPRICHT, *A.* **186**, 138). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (TH.).

3.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Br_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Neben 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1), beim Versetzen einer Lösung des Silbersalzes der 3-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) mit Brom (LIMPRICHT, *A.* **186**, 137, 145). Aus dem Silbersalz der 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) in wäßr. Lösung und Brom (GOSLICH, *A.* **186**, 149). Aus 4-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) durch Diazotierung und Eindampfen des Diazoderivats mit konz. Bromwasserstoffsäure (LANGFURTH, *A.* **191**, 179) oder durch Diazotierung in Gegenwart von konz. Bromwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 263). — Die freie Säure krystallisiert mit 3 H_2O in Nadeln (GO.). Schmilzt wasserhaltig bei 67,5—68,5° und wasserfrei bei 66,5—67,5° (SP.). — Die Lösung des Silbersalzes liefert mit Brom in geringer Menge die 3.4.x-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) (GO.). Die freie Säure wird beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 250° in H_2SO_4 und o-Dibrom-benzol gespalten (LI., *B.* **10**, 1539). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure 4.5-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (GO.). — $NH_4C_6H_3O_3Br_2S$. Nadeln (GO.). — $KC_6H_3O_3Br_2S$. Krystalle. Äußerst leicht löslich in Wasser (GO.). — $AgC_6H_3O_3Br_2S$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich (GO.). — $Ca(C_6H_3O_3Br_2S)_2$. Blätter (GO.). — $Ba(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 2 H_2O$. Tafeln (GO.), Blätter (SP.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,249 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ba(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 3 H_2O$. Nadeln (GO.). — $Pb(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 2 H_2O$. Blättchen (LI.; GO.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,391 g wasserfreies Salz (SP.).

Chlorid $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem trocknen Kaliumsalz der Säure und PCl_5 (LIMPRICHT, *A.* **186**, 138, 146; LANGFURTH, *A.* **191**, 179). — Öl. Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln und schmilzt dann bei 34° (LA.).

Amid $C_6H_5O_2NBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (LI., *A.* **186**, 138, 147; LA., *A.* **191**, 180). — Nadeln. F: 175°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in verd. Alkohol (LA.).

3.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Br_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Neben einer Brombenzoldisulfonsäure beim Kochen von 1 Tl. Brombenzol mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure (HERZIG, *M.* **2**, 192). Aus 3.5-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Einleiten von salpetriger Säure in Gegenwart von konz. Bromwasserstoffsäure und Kochen der Flüssigkeit (SACHSE, *A.* **188**, 153; JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 217, 224). Aus 3.5-Dibrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (LIMPRICHT, *A.* **181**, 201) oder 3.5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (SCHMITT, *A.* **120**, 158; LENZ, *A.* **181**, 25) durch Diazotieren und Kochen des Diazoderivats mit absol. Alkohol. — Undeutliche Krystalle. (LE.). SCHMITT erhielt Nadeln mit 1 H_2O vom Schmelzpunkt 84—86°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in 95%igem Alkohol, etwas in Äther (LE.). — Beim Eintragen des Bariumsalzes in Salpetersäure (D: 1,5) entsteht 3.5-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (LE., *A.* **181**, 32). — $NH_4C_6H_3O_3Br_2S$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (LE.). — $KC_6H_3O_3Br_2S$. Täfelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in 95%igem Alkohol (LE.). — $Ca(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (LE.). — $Ba(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. 100 Tle. wäßr. Lösung von 18° enthalten 0,2779 Tle. wasserhaltiges Salz (LE.). — $Pb(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Schüppchen. 100 Tle. Lösung bei 18° enthalten 0,2103 Tle. wasserhaltiges Salz (LE.).

Chlorid $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und PCl_5 (LENZ, *A.* **181**, 28). — Krystalle (aus Äther oder Äther + Petroläther). F: 57,5° (LE.; LIMPRICHT, *A.* **181**, 202). Leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther (LE.).

Amid $C_6H_5O_2NBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (LENZ, *A.* **181**, 28). — Schuppen oder Nadeln (aus Wasser). F: 203° (LE.; LIMPRICHT, *A.* **181**, 202). Leicht löslich in Alkohol (LI.). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,0060 Teile (JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 225).

2.3.5-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) durch Austausch von NH_2 gegen Br auf dem Wege der Diazotierung (LENZ, *A.* **181**, 38). — Hygroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol und Äther. — $KC_6H_2O_3Br_3S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + H_2O$. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_6H_2O_2ClBr_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_2Cl$. Tafeln. F: 86°; leicht löslich in Äther (LENZ, *A.* **181**, 40).

Amid $C_6H_4O_2NBr_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (LENZ, *A.* **181**, 40). — Nädelchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Sintert und schwärzt sich bei 225°, schmilzt aber bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Platinblech unter teilweiser Zersetzung.

2.5.x-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_3H$ [vielleicht identisch mit 2.3.5-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) (s. o.)]. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) mit konz. Salpetersäure, Reduktion der entstandenen 2.5-Dibrom-x-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 76) zu 2.5-Dibrom-x-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923), Diazotierung der letzteren mit salpetriger Säure in wäßr.-alkoh. Lösung und Eindampfen des Diazoderivats mit konz. Bromwasserstoffsäure (BORNS, *A.* **187**, 364). — $KC_6H_2O_3Br_3S + 1{,}5H_2O$. Gelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 2H_2O$. Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Amid $C_6H_4O_2NBr_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 2.5.x-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) mit $PCl_5 + POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 130° und Behandlung des entstandenen Chlorids mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 110° (BORNS, *A.* **187**, 365). — Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Bräunt sich bei 200° und schmilzt oberhalb 220° unter Zersetzung.

2.4.5-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.5-Dibrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Erwärmen mit Eisessig, Bromwasserstoffsäure und Kaliumnitrit im Wasserbade (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 282). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Suspension von 4.6-Dibrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) in konz. Bromwasserstoffsäure unter Erhitzen (REINKE, *A.* **186**, 288; KNUTH, *A.* **186**, 303), besser beim Erhitzen von 4.6-Dibrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Eisessig, Bromwasserstoffsäure und etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit bis nahe zum Kochen (LANGFURTH, *A.* **191**, 188). — Krystallisiert in Nadeln mit $3H_2O$; schmilzt unter Wasserverlust bei 80° und wasserfrei bei 140° (LA.). — Wird von konz. Bromwasserstoffsäure bei 200° in Schwefelsäure und 1.2.4-Tribrom-benzol gespalten (LIMPRICHT, *B.* **10**, 1539; LA.). Liefert beim Erwärmen mit höchst konzentrierter Salpetersäure 2.4.5-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (SP.). — $NH_4C_6H_2O_3Br_3S + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (LA.). — $KC_6H_2O_3Br_3S + H_2O$. Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (REI.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 22° 0,767 g, bei 20° 0,7152 g wasserfreies Salz (SP., *A.* **197**, 274, 283). — $KC_6H_2O_3Br_3S + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (KN.). — $Ca(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (KN.). — $Ca(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (LA.). — $Ba(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser; 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 20° 0,175 g trocknes Salz (REI.). — $Ba(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser; 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 21° 0,0889 bis 0,1153 g (SP.), bei 14° 0,111 g wasserfreies Salz (LA.). — $Ba(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 6H_2O$. Sternförmig gruppierte Nadeln (KN.). — $Pb(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (KN.).

Chlorid $C_6H_2O_2ClBr_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem trocknen Kaliumsalz der Säure und PCl_5 (LANGFURTH, *A.* **191**, 191). — Tafeln (aus Äther). F: 86,5°.

Amid $C_6H_4O_2NBr_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid durch Erhitzen mit Ammoniak (REINKE, *A.* **186**, 290; LANGFURTH, *A.* **191**, 191). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Sintert bei 215—220° und schmilzt bei 225° unter Bräunung (REI.); erweicht bei 225° und schmilzt bei etwas höherer Temperatur unter Bräunung (LA.); sintert bei 214° und schmilzt bei 223—224° unter Bräunung (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 284). Schwer löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol (LA.).

2.4.6-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 1.3.5-Tribrom-benzol mit rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade (REINKE, *A.* **186**, 272; BÄSSMANN, *A.* **191**, 208). Aus 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) durch Diazotierung mit salpetriger Säure in Alkohol und Kochen der Diazoverbindung mit absol. Alkohol unter Druck (KNUTH, *A.* **186**, 291; LANGFURTH, *A.* **191**, 193). — Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser) (LA.; B.). Zerfließlich (K.; LA.). Schmilzt bei 95° und nach dem Entwässern bei 145° (B.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure 2.4.6-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (R.; K.; LA.; B.). Wird beim Erhitzen für sich oberhalb 145° (R.; B.) oder mit konz. Salzsäure auf 150—180° unter Druck in Schwefelsäure und 1.3.5-Tribrom-benzol zerlegt (LIMPRICHT, *B.* **10**, 1539; LA.; B.). Über die Abspaltung der Sulfogruppe durch starke Mineralsäuren vgl. auch CRAFTS, *Bl.* [4] 1, 923. — $NH_4C_6H_2O_3Br_3S + H_2O$. Tafeln. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 20,5° 5,9 g trocknes Salz (R.). — $KC_6H_2O_3Br_3S + H_2O$. Tafeln (R.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 5° 0,621—0,806 g wasserfreies Salz (B.). — $KC_6H_2O_3Br_3S + 3H_2O$. Blätter. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 23° 1,279 g trocknes Salz (K.). — $AgC_6H_2O_3Br_3S + H_2O$. Nadeln (R.; K.). — $Ca(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 4H_2O$. Tafeln; aus konz. Lösung. Schuppen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 4° 3,36 g wasserfreies Salz (B.). — $Ca(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 7H_2O$. Blättchen (R.). — $Ca(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 8H_2O$. Nadeln oder Tafeln (K.; LA.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 10° 2,096 g wasserfreies Salz (LA.). — $Ba(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 2H_2O$. Tafeln oder Säulen (aus konz. Lösung) (R.; K.; LA.; B.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,2365 g wasserfreies Salz (B.). — $Ba(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 8H_2O$. Blätter (K.). — $Ba(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 9H_2O$. Blätter oder Prismen (aus verd. Lösungen) (LA.). 100 g wäßr. Lösung von 11° enthalten 0,261 g wasserfreies Salz (B.). — $Pb(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 2H_2O$. Würfel (B.). — $Pb(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 6H_2O$. Blättchen (K.). — $Pb(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 9H_2O$. Blättchen oder Prismen (R.; LA.; B.).

Anhydrid(?) $C_{12}H_4O_5Br_6S_2 + 2H_2O(?) = (C_6H_2Br_3 \cdot SO_2)_2O + 2H_2O$ (?). *B.* Entsteht zuweilen, statt 2.4.6-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1), bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1.3.5-Tribrom-benzol (BÄSSMANN, *A.* **191**, 213; vgl. REINKE, *A.* **186**, 273). — Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser; 100 g Lösung von 5° enthalten 0,69 g wasserfreie Substanz (B.). — Wird von heißem Wasser, rascher von Alkalien in 2.4.6-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) übergeführt (B.).

Chlorid $C_6H_2O_2ClBr_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem trocknen Kaliumsalz der 2.4.6-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5 beim Erhitzen (REINKE, *A.* **186**, 277; KNUTH, *A.* **186**, 295). — Tafeln oder Säulen (aus Äther). F: 63° (R.), 64,5° (K.).

Amid $C_6H_4O_2NBr_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (R.; K.). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (K.). Bräunt sich bei 220° ohne zu schmelzen (R.; K.) und verflüchtigt sich bei 228° unter Zersetzung (K.). — $NaC_6H_3O_2NBr_3S$. Faserige Krystalle (HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3159).

3.4.5-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Diazotierung in alkoh. Lösung mit salpetriger Säure und Erhitzen der Diazoverbindung mit konz. Bromwasserstoffsäure im Wasserbade (LENZ, *A.* **181**, 29). — Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther. — Beim Eintragen des Bariumsalzes in Salpetersäure (D: 1,5) entsteht 3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1). — $NH_4C_6H_2O_3Br_3S$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $KC_6H_2O_3Br_3S$. Tafeln. — $Ca(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Tafeln (aus Wasser); bei langsamem Verdunsten entstehen oft Nadeln. 100 g wäßr. Lösung von 20° enthalten 0,3912 g krystallisiertes Salz. — $Ba(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 3H_2O$. Tafeln; 100 g wäßr. Lösung von 18° enthalten 0,0214 g wasserfreies Salz. — $Pb(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Prismen. 100 g wäßr. Lösung von 21° enthalten 0,0561 g krystallisiertes Salz.

Chlorid $C_6H_2O_2ClBr_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und PCl_5 (LENZ, *A.* **181**, 31). — Säulen. Erweicht bei 123° und schmilzt bei 127°. Leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther.

Amid $C_6H_4O_2NBr_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak beim gelinden Erwärmen (L.). — Pulver (aus Wasser). F: 210°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, leicht in Alkohol.

3.4.x - Tribrom - benzol - sulfonsäure - (1) $C_6H_3O_3Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_3H$ [vielleicht identisch mit 3.4.5-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) (s. o.)]. *B.* Aus dem Silbersalz der 3.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) in wäßr. Lösung und Brom (GOSLICH, *A.* **186**, 154). — $Ba(C_6H_2O_3Br_3S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln.

Chlorid $C_6H_2O_2ClBr_3S = C_6H_2Br_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure beim Erhitzen mit PCl_5 und $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 130° (G.). — Säulen (aus Äther). F: 120—121°.

Amid $C_6H_4O_2NBr_3S = C_6H_2Br_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°; schwer löslich in Wasser (G.).

[1.2.4-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(x)]-anhydrid $C_{12}H_4O_5Br_6S_2 = (C_6H_2Br_3\cdot SO_2)_2O$. *B.* Durch Erwärmen von 2 g 1.2.4-Tribrom-benzol mit 7 ccm krystallisierter Pyroschwefelsäure (ROSENBERG, *B.* **19**, 654). — Verhält sich ganz wie das Anhydrid der 2.5-Dibrom-benzolsulfonsäure-(1) (S. 60).

1.2.4-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_6H_2O_2ClBr_3S = C_6H_2Br_3\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Anhydrid beim Kochen mit PCl_5 und $POCl_3$ (ROSENBERG, *B.* **19**, 655). — Krystalle (aus Äther). F: 81°.

2.3.4.5-Tetrabrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3Br_4S = C_6HBr_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 3.4.5-Tribrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) (LENZ, *A.* **181**, 45) oder 2.4.5-Tribrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 292) durch Einleiten von salpetriger Säure in die wäßr. oder alkoh. Lösung und Eintragen der Diazoverbindung in heiße konz. Bromwasserstoffsäure. — Blättchen (aus konz. wäßr. Lösung durch Salzsäure) mit 2 H_2O (SP.). Verliert das Krystallwasser bei 120° und schmilzt bei 168—169° (SP.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther (L.). — Liefert beim Erwärmen mit höchst konzentrierter Salpetersäure 3.4.5.6-Tetrabrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (SP.). — $NH_4C_6HO_3Br_4S$. Nadeln. 100 g wäßr. Lösung von 11° enthalten 0,9407 g Salz (SP.). — $KC_6HO_3Br_4S + H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 11° enthalten 0,1933 g wasserfreies Salz (SP.). — $AgC_6HO_3Br_4S + \frac{1}{2}H_2O$ oder $+ 1 H_2O$. 100 g Lösung von 11° enthalten 0,1462 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ca(C_6HO_3Br_4S)_2 + 3H_2O$. Blätter. 100 g Lösung von 11° enthalten 0,1584 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ba(C_6HO_3Br_4S)_2 + H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 10,5° enthalten 0,0204 g wasserfreies Salz (SP.). — $Pb(C_6HO_3Br_4S)_2 + 3H_2O$. 100 g Lösung von 11° enthalten 0,0484 g wasserfreies Salz (SP.).

Chlorid $C_6HO_2ClBr_4S = C_6HBr_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der Säure mit PCl_5 (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 295). — Blättchen (aus Äther), Prismen (aus Benzol). F: 119—120° (SP.), 120° (LENZ, *A.* **181**, 46).

Amid $C_6H_3O_2NBr_4S = C_6HBr_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak durch anhaltendes Kochen (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 296). — Tafeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). Sintert und bräunt sich bei 240°.

2.3.4.6-Tetrabrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3Br_4S = C_6HBr_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.2.3.5-Tetrabrom-benzol bei 14-tägigem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (BÄSSMANN, *A.* **191**, 224). Aus 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Diazotierung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung und Eindampfen der Diazoverbindung mit konz. Bromwasserstoffsäure (BECKURTS, *A.* **181**, 216; KNUTH, *A.* **186**, 299; LANGFURTH, *A.* **191**, 199; BÄ.). — Nadeln mit 5 H_2O (aus Wasser) (BE.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LA.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure 2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (SP.). Zerfällt mit konz. Bromwasserstoffsäure bei 150° in Schwefelsäure und 1.2.3.5-Tetrabrom-benzol (LA.). — $NH_4C_6HO_3Br_4S$. Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (BE.; BÄ.). — $KC_6HO_3Br_4S$. Nadeln oder Prismen. 100 g wäßr. Lösung von 6° enthalten 0,628 g Salz (LA.). — $AgC_6HO_3Br_4S + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?). Prismen (BE.). — $Ca(C_6HO_3Br_4S)_2 + 8H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 3° enthalten 0,534 g (LA.) und bei 21° 0,5911 g (BÄ.) wasserfreies Salz. — $Ba(C_6HO_3Br_4S)_2$. Nadeln. 100 g Lösung enthalten bei 11° 0,1310 g wasserfreies Salz (BÄ.). — $Ba(C_6HO_3Br_4S)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen und Nadeln. 100 g Lösung von 14° enthalten 0,263 g wasserfreies Salz (LA.). — $Pb(C_6HO_3Br_4S)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen oder sechsseitige Tafeln (BÄ.). — $Pb(C_6HO_3Br_4S)_2 + 4H_2O$. Prismen. 100 g Lösung von 11° enthalten 0,8837 g wasserfreies Salz (BE.). — $Pb(C_6HO_3Br_4S)_2 + PbO + 3H_2O$. Nadeln. Leichter löslich als das neutrale Salz (BÄ.). Die wäßr. Lösung wird von CO_2 nicht gefällt (BÄ.).

Chlorid $C_6HO_2ClBr_4S = C_6HBr_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und PCl_5 (BECKURTS, *A.* **181**, 219), in Gegenwart von $POCl_3$ im geschlossenen Rohr bei 120° (KNUTH, *A.* **186**, 300; BÄSSMANN, *A.* **191**, 227). — Tafeln (aus Äther). F: 96,5° (BÄ.).

Amid $C_6H_3O_2NBr_4S = C_6HBr_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des Chlorids mit konz. Ammoniak (BÄSSMANN, *A.* **191**, 227). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 240° unter Zersetzung (BECKURTS, *A.* **181**, 220; BÄ.). Wenig löslich in heißem Wasser, leichter in siedendem Alkohol (BÄ.).

Pentabrom-benzol-sulfonsäure $C_6HO_3Br_5S = C_6Br_5\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.4.5.6-Tetrabrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (BECKURTS, *A.* **181**, 226; LANGFURTH, *A.* **191**, 205)

oder aus 3.4.5.6-Tetrabrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) durch Diazotierung und Zersetzung der Diazoverbindung mit siedender konz. Bromwasserstoffsäure (HEINZELMANN, SPIEGELBERG, *A.* **197**, 306). — Blättchen und Nadeln (aus Wasser). Die über H_2SO_4 getrocknete Säure enthält $^1/_2$ H_2O (H., SP.). Erweicht bei 140° und schmilzt unter Bräunung bei etwa 190° (H., SP.). 100 g wäßr. Lösung von 10° enthalten 0,545 g wasserfreie Säure (BE.). — $NH_4C_6O_3Br_5S$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (BE.). — $KC_6O_3Br_5S$. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). 100 g der wäßr. Lösung von 10,5° enthalten 0,1158 g Salz (H., SP.). — $KC_6O_3Br_5S + H_2O$. Blätter (aus Wasser durch Salzsäure) (H., SP.). — $AgC_6O_3Br_5S + 1^1/_2 H_2O$. Warzen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser (BE.). — $Ca(C_6O_3Br_5S)_2 + 4 H_2O$. Prismen. 100 g Lösung von 14° enthalten 0,773 g wasserfreies Salz (BE.). — $Ba(C_6O_3Br_5S)_2 + H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 13° enthalten 0,0088 g trocknes Salz (H., SP.).

Chlorid $C_6O_2ClBr_5S = C_6Br_5 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Säure mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 125° (HEINZELMANN, SPIEGELBERG, *A.* **197**, 311). — Blättchen oder Prismen (aus Äther). F: 153—154°.

Amid $C_6H_2O_2NBr_5S = C_6Br_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei längerem Kochen des Chlorids mit konz. Ammoniak (H., SP., *A.* **197**, 312). — Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich bei 245°, sintert dann etwas, ist aber bei 290° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2-Jod-benzol-sulfonsäure-(1), o-Jod-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3IS = C_6H_4I \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Diazotierung und Zersetzung der Diazoverbindung mit rauchender Jodwasserstoffsäure (BAHLMANN, *A.* **186**, 325; LANGMUIR, *B.* **28**, 95). — $KC_6H_4O_3IS + H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Krystalle (B.). — $Ba(C_6H_4O_3IS)_2$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (B.).

2-Jodoso-benzol-sulfonsäure-(1), o-Jodoso-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_4IS = C_6H_4(IO) \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 2-Chlorsulfonyl-phenyljodidchlorid (s. u.) und 10%iger Natronlauge (LANGMUIR, *B.* **28**, 95). — $NaC_6H_4O_4IS$. Amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_4O_2ClIS = C_6H_4I \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem trocknen Alkalisalz der 2-Jod-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (BAHLMANN, *A.* **186**, 326; LANGMUIR, *B.* **28**, 95). — Säulen oder Prismen (aus Äther). F: 51° (BA.). Leicht löslich in Chloroform (L.). — Liefert mit Chlor in Chloroform 2-Chlorsulfonyl-phenyljodidchlorid (s. u.) (L.).

2-Chlorsulfonyl-phenyljodidchlorid $C_6H_4O_2Cl_3IS = C_6H_4(ICl_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Behandeln der Lösung des 2-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorids in Chloroform mit Chlor (LANGMUIR, *B.* **28**, 95). — Hellgelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 65—67° unter Schäumen. — Liefert mit 10%iger Natronlauge 2-Jodoso-benzol-sulfonsäure-(1).

2-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-amid $C_6H_6O_2NIS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blättchen. F: 170°; in Wasser sehr schwer löslich (BAHLMANN, *A.* **186**, 326).

3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1), m-Jod-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3IS = C_6H_4I \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von diazotierter 3-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) mit Methylalkohol oder 95%igem Alkohol unter geringem Überdruck (BOYLE, *Soc.* **95**, 1694). Bei der Oxydation von 3.5-Dijod-4-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2082) mit einer siedenden wäßr. Lösung von K_2CrO_4 und KOH, neben 3.5 Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) (BOYLE, *Soc.* **95**, 1706). — *Darst.* Man mischt eine Lösung von 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) in wenig überschüssiger Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und gießt das Gemisch allmählich in überschüssige verd. Schwefelsäure, versetzt dann mit Jodkalium und kocht einige Zeit; man engt ein und fällt das Natriumsalz durch NaCl (LANGMUIR, *B.* **28**, 93). — $NaC_6H_4O_3IS + H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (LA.).

3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_4O_2ClIS = C_6H_4I \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz der 3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (LANGMUIR, *B.* **28**, 94). — Prismen. F: 23°.

3-Chlorsulfonyl-phenyljodidchlorid $C_6H_4O_2Cl_3IS = C_6H_4(ICl_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Leiten von Chlor in die Lösung des 3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorids in Chloroform (L., *B.* **28**, 94). — Schmilzt bei 87° unter Schäumen. — Liefert mit Natronlauge 3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1).

3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-amid $C_6H_6O_2NIS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Chlorsulfonyl-phenyljodidchlorid durch Erwärmen mit konz. Ammoniak (L., *B.* **28**, 94). — Nadeln und Blättchen (aus Wasser). F: 152°.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1), p-Jod-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3IS = C_6H_4I \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Jodbenzol mit rauchender Schwefelsäure im Wasserbade, wobei als Nebenprodukt je nach den Versuchsbedingungen p-Dijod-benzol (NEUMANN, *A.* **241**, 39, 47; TROEGER, HURDELBRINK, *J. pr.* [2] **65**, 82) oder Dijoddiphenylsulfon (Bd. VI, S. 336) (KÖRNER, PATERNÒ, *G.* **2**, 448; *J.* **1872**, 588) auftreten. Aus 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Diazotierung und Zersetzung der Diazoverbindung mit konz. Jodwasserstoffsäure (LENZ, *B.* **10**, 1135). — *Darst.* Man erhitzt Jodbenzol mit 4 Tln. Schwefelsäure (1 Tl. rauchende Schwefelsäure + 1 Tl. konz. Schwefelsäure) auf 100°, versetzt nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert, versetzt das Filtrat mit 3—4 Tln. kalt gesättigter NaCl-Lösung und filtriert das ausgeschiedene Natriumsalz ab (LANGMUIR, *B.* **28**, 91). — Zerfließliche Blättchen. — Gibt beim Schmelzen mit Kali Resorcin (K., P.). — $NH_4C_6H_4O_3IS$. Mikroskopische Nadeln (L.). — $KC_6H_4O_3IS$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (K., P.; L.). — $Ca(C_6H_4O_3IS)_2$. Platten (L.). — $Ba(C_6H_4O_3IS)_2$. Blättchen (K., P.). In kaltem Wasser schwer löslich (L.). — $Pb(C_6H_4O_3IS)_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser (L.).

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylester $C_8H_9O_3IS = C_6H_4I \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Natriumäthylat in absol. Äther (KASTLE, MURRILL, *Am.* **17**, 292). — Prismen (aus Äther). F: 51°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_4O_2ClIS = C_6H_4I \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (TROEGER, HURDELBRINK, *J. pr.* [2] **65**, 83). — Platten (aus Äther). F: 86—87° (LENZ, *B.* **10**, 1136). — Gibt mit warmer wäßr. K_2S-Lösung 4-Jod-benzol-thiosulfonsäure-(1) (T., H.).

4-Chlorsulfonyl-phenyljodidchlorid $C_6H_4O_2Cl_3IS = C_6H_4(ICl_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in $CHCl_3$ (LANGMUIR, *B.* **28**, 92). — Hellgelbe Krystalle. Schmilzt bei 87—90° unter Schäumen. — Zerfällt mit 10%iger Kalilauge in 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1), HCl und HClO.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-jodid $C_6H_4O_2I_2S = C_6H_4I \cdot SO_2I$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Jod-benzol-sulfinsäure-(1) und Jodlösung (TROEGER, HURDELBRINK, *J. pr.* [2] **65**, 87). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 95°.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-amid $C_6H_6O_2NIS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-jodid und Ammoniak (T., H., *J. pr.* [2] **65**, 87). — Blättchen. F: 183°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (LENZ, *B.* **10**, 1136).

5-Chlor-2-jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2Cl_2IS = C_6H_3ClI \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol-Petroläther). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Chem. N.* **100**, 222; *Soc.* **97** [1910], 1600; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 321). F: 69° (C., R.).

5-Chlor-2-jod-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid $C_6H_3O_2ClBrIS = C_6H_3ClI \cdot SO_2Br$. Prismen (aus Benzol-Petroläther). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Chem. N.* **100**, 222; *Soc.* **97** [1910], 1601; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 321). F: 102° (C., R.).

2.4-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3I_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 2-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit KI (BOYLE, *Soc.* **95**, 1709). Man diazotiert 4.6-Dijod-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), reduziert die Diazoverbindung mit $SnCl_2$ in konz. Salzsäure zur entsprechenden Hydrazinverbindung und oxydiert die letztere mit einer alkal. Lösung von Kaliumchromat (B.). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Wird bei 98° wasserfrei und schmilzt wasserfrei bei 167° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 172° klar wird. Leicht löslich in Äther. — Ammoniumsalz. Nadeln. — Natriumsalz. Schuppen (aus Wasser). — Kaliumsalz. Plattenähnliche Nadeln. — Bariumsalz. Nadeln.

Chlorid $C_6H_3O_2ClI_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_2Cl$. Schuppen (aus Äther), Platten (aus Benzol + Petroläther). F: 77—78° (B., *Soc.* **95**, 1710).

Amid $C_6H_5O_2NI_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 230° (B., *Soc.* **95**, 1710).

2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3I_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 5-Jod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit KI (BOYLE, *Soc.* **95**, 1701). — Platten (aus Wasser) mit 3 H_2O. Schmilzt lufttrocken bei etwa 80°, zeigt nach dem Trocknen bei 95—100° den Schmelzpunkt 132°, nach dem Trocknen bei 130° angenähert den Schmelzpunkt 195° (Anhydridbildung). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Äther, fast unlöslich in Mineralsäuren. — Ammoniumsalz. Cremefarbige Nadeln. 100 g Wasser lösen 4,35 g bei 20°. — $NaC_6H_3O_3I_2S$. Cremefarbige Platten (aus Wasser). 100 g Wasser lösen 6,82 g bei 22,5°. — $KC_6H_3O_3I_2S + H_2O$. Nadeln. — Kupfersalz. Hellblaue Nadeln. — Silbersalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_3O_3I_2S)_2 + 4\frac{1}{2} H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser lösen 0,522 g

wasserfreies Salz bei 20°. — Ceriumsalz. Weiße Platten. — $Pb(C_6H_3O_3I_2S)_2 + 4H_2O$. Weiße Nadeln. 100 g Wasser lösen 0,77 g wasserfreies Salz bei 20°. — Mangansalz. Weiße Platten. — Kobaltsalz. Rosenrote Platten. — Nickelsalz. Hellgrüne Platten.

2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylester $C_8H_8O_3I_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit absol. Alkohol (BOYLE, *Soc.* **95**, 1704). Aus 2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Alkohol in Gegenwart von NaOH (B.). Beim Behandeln einer äther. Lösung des Chlorids mit alkoh. Natriumäthylat (B.). — Nadeln. F: 112,5°.

[2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)]-anhydrid $C_{12}H_6O_5I_4S_2 = (C_6H_3I_2 \cdot SO_2)_2O$. *B.* Beim Behandeln der wasserfreien 2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) oder ihres Kaliumsalzes mit überschüssigem PCl_5 oder mit einer Mischung aus $PCl_5 + POCl_3$, neben 2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid; man trennt durch Äther, in welchem das Anhydrid unlöslich ist (BOYLE, *Soc.* **95**, 1702, 1703). — Weißes amorphes Pulver. F: 235—245°. Unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit Alkali hydrolysiert.

2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2ClI_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus wasserfreier 2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) oder ihrem Kaliumsalz mit PCl_5 oder einem Gemisch von $PCl_5 + POCl_3$ (B., *Soc.* **95**, 1703). — Nadeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Chem. N.* **100**, 222; *Soc.* **97**, 1590; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 321). F: 131—132° (B.), 132° (C., R.).

4-Jod-3-chlorsulfonyl-phenyljodidchlorid $C_6H_3O_2Cl_3I_2S = Cl_2I \cdot C_6H_3I \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei schnellem Einleiten von trocknem Chlor in die Lösung des 2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorids in Chloroform (BOYLE, *Soc.* **95**, 1704). — Gelbe Nadeln. F: 128—129°.

2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)-amid $C_6H_5O_2NI_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des 2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorids mit Ammoniak (B., *Soc.* **95**, 1704). — Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3.4-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3I_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 3-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) in verd. Schwefelsäure mit KI (B., *Soc.* **95**, 1694). — Wasserhaltige Krystalle. Schmilzt wasserhaltig von 80° an unregelmäßig; schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 122—125°. Löslich in Äther, sehr leicht löslich in Wasser. — $NaC_6H_3O_3I_2S + H_2O$. Platten (aus Wasser). 100 g Wasser lösen 3,47 g des wasserfreien Salzes bei 22,5°. — $KC_6H_3O_3I_2S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser), Schuppen (aus Alkohol). — Kupfersalz. Blaue Platten. — Silbersalz. Nadeln. — $Ba(C_6H_3O_3I_2S)_2 + H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser lösen 0,27 g des wasserfreien Salzes bei 21,5°. — $Pb(C_6H_3O_3I_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — Mangansalz. Weiße Krystalle. — Kobaltsalz. Rosenrote Krystalle. — Nickelsalz. Grüne Platten.

Äthylester $C_8H_8O_3I_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen des 3.4-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorids mit absol. Alkohol in Gegenwart von überschüssigem NaOH (B., *Soc.* **95**, 1698). — Nadeln (aus Äther). F: 81°.

Chlorid $C_6H_3O_2ClI_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 3.4-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 im Wasserbade (B., *Soc.* **95**, 1697). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 82°.

Amid $C_6H_5O_2NI_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid durch allmähliches Eintragen in gekühltes, überschüssiges, konzentriertes Ammoniak (B., *Soc.* **95**, 1697). — Weißes Pulver (aus Alkohol + etwas Wasser). F: 227°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

3.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3I_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Verkochen von diazotierter 3.5-Dijod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Methylalkohol (BOYLE, *Soc.* **95**, 1705). Bei der Oxydation von 3.5-Dijod-2-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2082) (B., *Soc.* **95**, 1707) oder von 3.5-Dijod-4-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2082) (B., *Soc.* **95**, 1706) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung. — Krystalle (aus Äther oder schwach angesäuertem Wasser). Die aus Wasser erhaltenen Krystalle beginnen bei 70° zu schmelzen, die bei 98° getrockneten schmelzen bei 138—146°. — Ammoniumsalz. Nadeln. — Natriumsalz. Nadeln. — Kaliumsalz. Platten. — Bariumsalz. Nadeln.

Chlorid $C_6H_3O_2ClI_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Äther oder Äther + Petroläther). F: 93° (B.).

Amid $C_6H_5O_2NI_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Weißes Pulver. F: 205—218°; unlöslich in Wasser (B.).

2.3.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 3.5-Dijod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit KI (BOYLE, *Soc.* **95**, 1713). — Platten mit 3(?) H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 166—170°; wird bei 135° wasserfrei

und schmilzt dann bei 210—215°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Äther. — Färbt sich an der Luft. — Ammoniumsalz. Nadeln. — Natriumsalz. Nadeln. — Kaliumsalz. Platten. — Kupfersalz. Hellblaue Platten. — Bleisalz. Nadeln. — Mangansalz. Nadeln. — Kobaltsalz. Rosenrote Platten. — Nickelsalz. Grüne Nadeln.

Äthylester $C_8H_7O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des 2.3.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorids mit absol. Alkohol in Gegenwart von überschüssigem NaOH (B.). — Nadeln (aus Äther). F: 110°.

Chlorid $C_6H_2O_2ClI_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Äther oder aus Benzol + Petroläther). F: 122—123° (B.).

Amid $C_6H_4O_2NI_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Weißes Pulver. Schmilzt nicht unterhalb 280°; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (B.).

2.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man diazotiert 4.6-Dijod-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) und zersetzt die Diazoverbindung mit wäßr. KI (BOYLE, *Soc.* **95**, 1716). — Platten mit 3 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 182°; verliert bei 100—125° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Äther. — Natriumsalz. Nadeln. — $KC_6H_2O_3I_3S + H_2O$. Nadeln.

Chlorid $C_6H_2O_2ClI_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Äther). F: 135° (B.).

Amid $C_6H_4O_2NI_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Gelblichweißes Pulver. Schmilzt nicht unterhalb 260°; leicht löslich in Methylalkohol, unlöslich in Wasser (B.).

3.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 3.5-Dijod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit KI in Wasser bei 30° (BOYLE, *Soc.* **95**, 1711). — Wasserhaltige gelbliche Platten (aus säurehaltigem Wasser). Die lufttrockene oder bei 95° getrocknete Säure schmilzt bei 158°, nach dem Trocknen bei 125° schmilzt sie bei 221°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Äther; unlöslich in Säuren. — Ammoniumsalz. Nadeln. — Natriumsalz. Gelbliche Nadeln. — $KC_6H_2O_3I_3S$. Gelblichweiße Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_6H_2O_2ClI_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Äther), Platten (aus Äther + Petroläther). F: 145° (B.).

Amid $C_6H_4O_2NI_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Gelblichweiße Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt oberhalb 250°; unlöslich in Wasser (B.).

2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), o-Nitro-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 338) mit rauchender Salpetersäure (WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 554; vgl. BLANKSMA, *R.* **20**, 125). Beim Nitrieren von Benzolsulfonsäure mit Salpetersäure (D: 1,5), neben m- und p-Verbindung (LIMPRICHT, *A.* **177**, 62). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: ca. 70° (B.). Geschwindigkeit der Verseifung von Methylformiat durch o-Nitro-benzolsulfonsäure: GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 13. — Bei der elektrolytischen Reduktion des Ammoniumsalzes in Ammoniumcarbonatlösung an Nickelkathoden werden schließlich (Kathodenflüssigkeit farblos) o-Amino-benzolsulfonsäure (Syst. No. 1923) und geringe Mengen von Benzidin-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 1924) erhalten (ELBS, WOHLFAHRT, *Z. El. Ch.* **8**, 790; W.). Durch Reduktion von o-nitro-benzolsulfonsauren Salzen mit Zinkstaub und Essigsäure lassen sich Lösungen von o-Hydroxylamino-benzolsulfonsäure erhalten (G., S., *Ph. Ch.* **56**, 33). o-Nitro-benzolsulfonsäure läßt sich mit Schwefelammonium (L.; FRANKLIN, *Am.* **20**, 457), mit Zinkstaub und wäßr. Alkali in der Wärme (W.; G., ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 411 Anm.) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (G., S., *Ph. Ch.* **56**, 1, 5, 6) zu o-Amino-benzolsulfonsäure reduzieren. Kinetik der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure: G., S., *Ph. Ch.* **56**, 10, 40; vgl. auch *Ph. Ch.* **56**, 452. Die Reduktion mit alkal. Zinnoxydullösung führt zu (nicht isolierter) Azoxy- und Azoverbindung (G., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 400, 412). Kinetik dieser Reaktion: G., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 435, 452. Beim Schmelzen mit KOH entweicht NH_3, und es bilden sich Oxalsäure und ein öliges Produkt (L.). — $NH_4C_6H_4O_5NS$. Nadeln. Sehr leicht löslich (L.). — $KC_6H_4O_5NS$. Nadeln (L.; W.). — $Ba(C_6H_4O_5NS)_2 + H_2O$. Warzen (L.). — $Pb(C_6H_4O_5NS)_2 + 3H_2O$. Tafeln (L.).

Chlorid $C_6H_4O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus o-nitro-benzolsulfonsaurem Kalium mit PCl_5 (LIMPRICHT, *A.* **177**, 77; EKBOM, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **27** II, No. **1**, S. 17). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 67° (L.), 68,5—69,5° (E.). Leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther (L.). — Wird in Benzollösung durch Jodwasserstoffsäure in Eisessig zu Bis-[2-nitro-phenyl]-disulfid (Bd. VI, S. 338) reduziert (CLEVE, *B.* **20**, 1534; vgl. CL., *B.* **21**, 1100).

Amid $C_6H_6O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid und NH_3 (LIMPRICHT, *A.* **177**, 78). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 188° (L.), 190—191° (EKBOM, *B.* **35**, 651; *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **27** II, No. 1, S. 4). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser (L.). Salzbildung mit NaOH in wäßr. Lösung: HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3157. — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu o-Amino-benzolsulfamid reduziert (E.).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), m-Nitro-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Nitrobenzol (LIMPRICHT, *A.* **177**, 62, 63; vgl. SCHMITT, *A.* **120**, 164; ROSE, *Z.* **1871**, 234; V. MEYER, STÜBER, *A.* **165**, 164; ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 559; M. HOLLEMAN, *R.* **24**, 198). Beim Nitrieren von Benzolsulfonsäure mit Salpetersäure (D: 1,5), neben o- und p-Verbindung (L., *A.* **177**, 62). Trennung der bei der Nitrierung von Benzolsulfonsäure entstehenden Isomeren: L., *A.* **177**, 63, 64; EKBOM, *B.* **35**, 651.

An der Luft zerfließliche Blätter. Leicht löslich in heißem Alkohol (LIMPRICHT, *A.* **177**, 66). Ist nach kryoskopischen Bestimmungen in absol. Schwefelsäure wenig dissoziiert (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **65**, 54). Geschwindigkeit der Verseifung von Methylformiat durch m-Nitro-benzolsulfonsäure: GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 13. Elektrisches Leitvermögen der Säure sowie ihres Lithium-, Natrium- und Kaliumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 77, 81, 84, 86.

m-Nitro-benzolsulfonsäure wird bei 8-stdg. Erhitzen für sich im geschlossenen Rohr auf 170° kaum verändert (LIMPRICHT, *A.* **177**, 72). Bei der Reduktion mit alkal. Zinnoxydullösung entstehen gelbgefärbte (nicht isolierte) Verbindungen (Azoverbindung, vielleicht auch Azoxyverbindungen) und (nicht isolierte) m-Hydroxylamino-benzolsulfonsäure (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 400, 411). Kinetik dieser Reaktion: GO., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 434, 452. Durch Reduktion von m-nitro-benzolsulfonsaurem Salz mit Zinkstaub und Essigsäure lassen sich Lösungen von m-Hydroxylamino-benzolsulfonsäure erhalten (GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 26, 29). Bei gemäßigter Einwirkung von Zinkstaub auf die alkal. Lösung der m-Nitro-benzolsulfonsäure kann Azoxybenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2215) erhalten werden (BRUNNEMANN, *A.* **202**, 341). Bei der Reduktion von m-nitro-benzolsulfonsaurem Kalium durch anhaltende Digestion mit Natriumamalgam oder durch längeres Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht zunächst Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2152), dann Hydrazobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2082) (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* **202**, 332, 337; vgl. LIMPRICHT, *B.* **11**, 1046). Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Nitro-benzolsulfonsäure in alkal. Lösung läßt sich je nach der Dauer der Reduktion Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') oder Hydrazobenzol-disulfonsäure-(3.3') erhalten (LÖB, *Z. El. Ch.* **5**, 458, 460; Anilinfabr. WÜLFING, D. R. P. 108427; *C.* **1900** I, 1175; vgl. ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 559). In analoger Weise läßt sich bei der gemeinsamen elektrolytischen Reduktion äquimolekularer Mengen von m-Nitro-benzolsulfonsäure und m-Nitro-benzoesäure in alkal. Lösung glatte Bildung von Azobenzol-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(3') (Syst. No. 2152) bezw. Hydrazobenzol-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(3') erzielen (LÖB, *B.* **31**, 2204; *Z. El. Ch.* **5**, 461). Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lösung von m-Nitro-benzolsulfonsäure in konz. Schwefelsäure entsteht 1-Oxy-4-amino-benzol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1926) (GATTERMANN, *B.* **27**, 1938; BAYER & Co., D. R. P. 81621; *Frdl.* **4**, 58). m-Nitro-benzolsulfonsäure läßt sich mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *A.* **177**, 73; BERNDSEN, *A.* **177**, 82; vgl. LAURENT, *J.* **1850**, 418; SCHMITT, *A.* **120**, 164) mit $SnCl_2 + HCl$ oder mit $SnBr_2 + HBr$ (GO., SU., *Ph. Ch.* **56**, 1, 5, 6, 7) zu m-Amino-benzolsulfonsäure (Syst. No. 1923) reduzieren. Kinetik der Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ bezw. $SnBr_2 + HBr$: GO., INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 435, 441, 454; GO., SU., *Ph. Ch.* **56**, 21, 41, 452. m-Nitro-benzolsulfonsäure wird von höchst konzentrierter Salpetersäure selbst beim Kochen kaum angegriffen (LIMPRICHT, *A.* **177**, 72). Bei 14-tägigem Kochen von m-Nitro-benzolsulfonsäure mit einem Gemisch gleicher Volume Salpetersäure (D: 1,50) und rauchender Schwefelsäure (D: 1,86) am Rückflußkühler entsteht 3.5-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 79) (JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 222; vgl. LIMPRICHT, *B.* **9**, 554; SACHSE, *A.* **188**, 144). Beim Erhitzen von m-Nitro-benzolsulfonsäure mit alkoh. Kalilauge im Wasserbade unter 400 mm Überdruck entsteht Azoxybenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2215) (BRUNNEMANN, *A.* **202**, 340; vgl. LIMPRICHT, *B.* **11**, 1045). Beim Schmelzen mit Ätzkali entwickelt sich Ammoniak, und es bilden sich Oxalsäure und ein öliges Produkt (LIMPRICHT, *A.* **177**, 72). m-Nitro-benzolsulfonsaures Kalium liefert beim Erhitzen mit wäßr. KCN-Lösung o- und p-Sulfo-benzoesäure (Syst. No. 1585), 4-Amino-2-sulfo-, 6-Amino-2-sulfo- und 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure (Syst. No. 1928) (M. HOLLEMAN, *R.* **24**, 200).

$NH_4C_6H_4O_5NS$. Säulen (aus Wasser). Sintert im Ölbade bei 280°, schwärzt sich bei 300° (LIMPRICHT, *A.* **177**, 68). — $NaC_6H_4O_5NS$. Tafeln (aus Wasser), Blätter (aus Alkohol). In Wasser viel leichter löslich als das Kaliumsalz (LI., *A.* **177**, 68). — $KC_6H_4O_5NS$. Blätter oder Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (ROSE,

Z. **1871**, 235). 100 ccm wäßr. Lösung enthalten bei 7° 1,696 g Salz (LI., *A.* **177**, 68). Schmilzt bei hoher Temperatur unter darauffolgender Verpuffung (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 525). — $Cu(C_6H_4O_5NS)_2 + H_2O$ (?). Hellgrüne Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (LI., *A.* **177**, 70). — $Cu(C_6H_4O_5NS)_2 + 4H_2O$. Schwach grüne Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (ROSE, *Z.* **1871**, 235). — $Mg(C_6H_4O_5NS)_2 + 4H_2O$. Leicht lösliche Prismen (LI., *A.* **177**, 70). — $Ca(C_6H_4O_5NS)_2 + 2H_2O$. Blättchen oder Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, löslich in siedendem Alkohol (ROSE, *Z.* **1871**, 234). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 7° 6,376 g wasserfreies Salz (LI., *A.* **177**, 70). — $Ba(C_6H_4O_5NS)_2 + H_2O$. Prismen. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol (ROSE, *Z.* **1871**, 234). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 7° 2,072—2,100 g wasserfreies Salz (LI., *A.* **177**, 69). 1000 Tle. Wasser lösen bei 21° 43,1—43,7 Tle. wasserfreies Salz (V. MEYER, STÜBER, *A.* **165**, 164). — $Zn(C_6H_4O_5NS)_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche Prismen (LIMPRICHT, *A.* **177**, 70). — $Y(C_6H_4O_5NS)_3 + 7H_2O$. Monokline Krystalle (FLINK, HAMBURG, *Z. Kr.* **45**, 106). 100 g Wasser von 15° lösen 48,3 g krystallwasserfreies Salz (HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 94). — $La(C_6H_4O_5NS)_3 + 6H_2O$. Schuppen. 100 g Wasser von 15° lösen 16,0 g krystallwasserfreies Salz (HOLM.). — $Ce(C_6H_4O_5NS)_3 + 6H_2O$. Blätter. 100 g Wasser von 15° lösen 25,5 g krystallwasserfreies Salz (HOLM.). — $Pr(C_6H_4O_5NS)_3 + 6H_2O$. Tafeln. 100 g Wasser von 15° lösen 33,9 g krystallwasserfreies Salz (HOLM.). — $Nd(C_6H_4O_5NS)_3 + 6H_2O$. Blätter. 100 g Wasser von 15° lösen 46,1 g krystallwasserfreies Salz (HOLM.). — $Sm(C_6H_4O_5NS)_3 + 7H_2O$. Krystalle. 100 g Wasser von 15° lösen 50,9 g krystallwasserfreies Salz (HOLM.). — $Gd(C_6H_4O_5NS)_3 + 7H_2O$. Krystalle. 100 g Wasser von 15° lösen 43,8 g krystallwasserfreies Salz (HOLM.). — $Th(C_6H_4O_5NS)_4 + 7H_2O$. Tafeln. 100 g Wasser von 15° lösen 61,0 g krystallwasserfreies Salz (HOLM.). — $Pb(C_6H_4O_5NS)_2 + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, löslich in kaltem Wasser und Alkohol (ROSE, *Z.* **1871**, 234). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 10° 4,276 g wasserfreies Salz (LI., *A.* **177**, 70). — $Bi(C_6H_4O_5NS)_3 + 7H_2O$. Monokline Krystalle (FLINK, HAMBURG, *Z. Kr.* **45**, 106).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylester $C_8H_9O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von m-Nitro-benzolsulfochlorid mit Alkohol (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 525). — Liefert durch Reduktion mit $SnCl_2$ ($1^1/_2$ Mol.-Gew.) und HCl in absol.-alkoh. Lösung m-Amino-benzolsulfonsäure (Syst. No. 1923).

3 (?)-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester $C_{12}H_6O_5NCl_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Durch Lösen von Benzolsulfonsäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester in kalter rauchender Salpetersäure (MINOVICI, *Bulet.* **2**, 131). — F: 90—91°. — Beim Kochen mit Baryt wird 2.4.6-Trichlor-phenol abgespalten.

3 (?)-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester $C_{12}H_6O_5NBr_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Durch Auflösen von Benzolsulfonsäure-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester in kalter rauchender Salpetersäure (MINOVICI, *Bulet.* **2**, 131). — F: 151°.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{12}H_8O_7N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Nitrierung des Benzolsulfonsäure-phenylesters (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 91314; *Frdl.* **4**, 40). — F: 132—133°. — Wird von kaustischen Alkalien leicht in m-Nitro-benzolsulfonsäure und p-Nitro-phenol zerlegt.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-dinitrophenylester $C_{12}H_7O_9N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel Benzolsulfonsäure-phenylester (S. 30).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_4O_4NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 89997; *Frdl.* **4**, 39). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von m-nitrobenzolsulfinsaurem Natrium mit Chlorwasser (LIMPRICHT, *A.* **278**, 246). Aus m-Nitro-benzolsulfonsäure und PCl_5 (GLUTZ, SCHRANK, *J. pr.* [2] **2**, 223; BIEDERMANN, *B.* **8**, 1675). Durch Erhitzen von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid mit Chlorsulfonsäure auf 60° und schließlich auf 180° (LIMPRICHT, HANSEN, *B.* **18**, 2174). — Prismen (aus Äther). F: 61° (L., HA.), 64° (B.). Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol (G., SCH.). — Beim Eintragen in neutrale Natriumsulfitlösung (L., *B.* **25**, 75, 3477), beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Natronlauge (L., *A.* **278**, 242) oder bei der Einw. von $SnCl_2$ (1 Mol.-Gew.) und HCl in absol.-alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 518, 526) wird m-Nitrobenzolsulfinsäure gebildet. Beim Kochen mit $AlCl_3$ und CS_2 entsteht ein aluminiumhaltiges Derivat der m-Nitro-benzolsulfinsäure (L., *A.* **278**, 257). Die Reduktion von m-Nitro-benzolsulfochlorid mit Zinn und Salzsäure führt zu m-Amino-thiophenol (Syst. No. 1840) (B.; vgl. G., SCH.). Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Jodwasserstoffsäure auf 1 Mol.-Gew. m-Nitrobenzolsulfochlorid in Eisessig entsteht 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 339)[1])

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

(Ekbom, *B.* **24**, 335, 337). Beim Vermischen einer eisessigsauren Lösung von m-Nitro-benzolsulfochlorid mit (überschüssiger?) Jodwasserstoffsäure erhielt Cleve (*B.* **20**, 1534; **21**, 1099) 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfid. m-Nitro-benzolsulfochlorid läßt sich durch Behandlung mit Bariumhydrosulfid in 3-Nitro-benzolthiosulfonsäure-(1) (S. 83) überführen (L., *A.* **278**, 240). Trägt man m-Nitro-benzolsulfochlorid in konz. Ammoniumhydrosulfidlösung ein, so bildet sich m-Amino-benzolthiosulfonsäure (Syst. No. 1923) (L., *A.* **278**, 249).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid $C_6H_4O_4NBrS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Br$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von m-nitro-benzolsulfinsaurem Natrium mit Bromwasser (Limpricht, *A.* **278**, 246). Aus m-nitro-benzolsulfonsaurem Kalium mit PBr_5 (L.). — Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 68°.

3-Nitro-benzolsulfonsäure-(1)-amid $C_6H_6O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus m-Nitro-benzolsulfochlorid und Ammoniak (Limpricht, *A.* **177**, 65, 71). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (Biedermann, *B.* **8**, 1675), 166° (Limpricht, Hansen, *B.* **18**, 2175). Kaum löslich in Äther, Benzol, Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (L., *A.* **177**, 71). Leitfähigkeit in Methylamin: Franklin, Gibbs, *Am. Soc.* **29**, 1389. Salzbildung mit NaOH in wäßr. Lösung: Hantzsch, Voegelen, *B.* **34**, 3157. — Mit HOCl entsteht 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-dichloramid (Chattaway, *Soc.* **87**, 154). Bei Abwesenheit von Säuren wird das Amid von salpetriger Säure nicht angegriffen; leitet man nitrose Gase in ein Gemenge von Amid und Salpetersäure, so erfolgt Lösung, und beim Kochen dieser Lösung mit absol. Alkohol wird m-Nitro-benzol-sulfonsäure gebildet (L., Heffter, *A.* **221**, 203). Wird durch Zinkstaub und Ammoniak zu Hydrazobenzol-disulfonsäure-(3.3')-diamid (Syst. No. 2082) (L., F. Meyer, *A.* **268**, 132), durch Schwefelammonium zu m-Amino-benzolsulfamid (Syst. No. 1923) (L., *A.* **177**, 72; L., Hybbeneth, *A.* **221**, 204) reduziert. Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure bei 60—180° m-Nitro-benzolsulfochlorid (L., Hansen, *B.* **18**, 2174).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylamid $C_7H_8O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Nitro-benzolsulfochlorid und Methylamin (Chattaway, *Soc.* **87**, 159). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 122° (Backer, *R.* **24**, 490), 125° (Ch.). — Liefert mit der 6-fachen Menge konz. Salpetersäure das entsprechende Methylnitramid (S. 71) (B.). Mit unterchloriger Säure wird das entsprechende Methylchloramid gebildet (Ch.).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylamid $C_8H_{10}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Nitro-benzolsulfochlorid und Äthylamin (Chattaway, *Soc.* **87**, 160). — Schwachgelbstichige Platten (aus Alkohol). F: 81°. — Wird durch HOCl in das entsprechende Äthylchloramid (s. u.) übergeführt.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-butylamid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben Bis-[3-nitro-benzol-sulfonyl-(1)]-butylamin bei der Einw. von Butylamin auf m-Nitro-benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali (Ssolonina, Ж. **31**, 644; *C.* **1899** II, 867). — Krystalle. F: 69—70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-sek.-butylamid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus sek. Butylamin und m-Nitro-benzolsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali (Ss., Ж. **31**, 647; *C.* **1899** II, 867). — Krystalle. F: 58°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

N-[3-Nitro-benzol-sulfonyl-(1)]-aminoessigsäure, [3-Nitro-benzol-sulfonyl-(1)]-glycin $C_8H_8O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Nitro-benzolsulfochlorid, Glycin und Kalilauge (Ihrfelt, *B.* **22** Ref., 692).

N.N'-Bis-[3-nitro-benzol-sulfonyl-(1)]-äthylendiamin $C_{14}H_{14}O_8N_4S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2—]_2$. Platten (aus Eisessig). F: 189—191° (Chattaway, *Soc.* **87**, 387).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chloramid, N-Chlor-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_6H_5O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHCl$. *B.* Das Kalium- bezw. Natriumsalz entsteht beim Auflösen von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-dichloramid in warmer 10%iger Kalilauge bezw. Natronlauge (Ch., *Soc.* **87**, 154). — $NaC_6H_4O_4N_2ClS + xH_2O$. Blaßgelbe Platten. Explodiert bei ca. 175°. — $KC_6H_4O_4N_2ClS + xH_2O$. Blaßgelbe Platten. Explodiert bei ca. 155°.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylchloramid, N-Chlor-N-methyl-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_7H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylamid und HOCl (Ch., *Soc.* **87**, 160). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 136°.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylchloramid, N-Chlor-N-äthyl-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_8H_9O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_2H_5$. *B.* Analog

derjenigen der vorangehenden Verbindung. — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 84° (CH., *Soc.* **87**, 160).

N.N' - Dichlor - N.N' - bis - [3 - nitro - benzol - sulfonyl - (1)] - äthylendiamin $C_{14}H_{12}O_8N_4Cl_2S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[3-nitro-benzol-sulfonyl-(1)]-äthylendiamin in Eisessig und Chlorkalklösung (CH., *Soc.* **87**, 387). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 198°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, sehr wenig in Chloroform. Explodiert beim Erhitzen.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-dichloramid, N.N-Dichlor-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_6H_4O_4N_2Cl_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 154). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 121°.

3 - Nitro - benzol - sulfonsäure - (1) - bromamid, N-Brom-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_6H_5O_4N_2BrS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHBr$. *B.* Das Kalium- bezw. Natriumsalz entsteht beim Auflösen von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-dibromamid in warmer 20%iger Kalilauge bezw. Natronlauge (CH., *Soc.* **87**, 166). — $NaC_6H_4O_4N_2BrS + x H_2O$. Blaßgelbe Platten. — $KC_6H_4O_4N_2BrS + H_2O$. Blaßgelbe Platten.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylbromamid, N-Brom-N-methyl-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_7H_7O_4N_2BrS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NBr \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylamid in Chloroform und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 169). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform). F: 149°. Zersetzungspunkt: ca. 180°.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-dibromamid, N.N-Dibrom-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_6H_4O_4N_2Br_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NBr_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 166). — Orangefarbige Rhomben (aus Chloroform). Schmilzt bei ca. 157° unter Zersetzung.

Bis-[3-nitro-benzol-sulfonyl-(1)]-butylamin $C_{16}H_{17}O_8N_3S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-butylamid. — Krystalle. F: 136°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Benzol (SSOLONINA, Ж. **31**, 644; *C.* **1899** II, 867).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylnitramid, N-Nitro-N-methyl-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_7H_7O_6N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-methylamid (S. 40) mit der 6-fachen Menge höchst konzentrierter Salpetersäure (BACKER, *R.* **24**, 486). Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylamid mit der 6-fachen Menge höchst konzentrierter Salpetersäure (B., *R.* **24**, 490). — Nädelchen (aus Alkohol) von bitterem Geschmack. F: 96°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Alkohol, CS_2 und Äther, sehr wenig in Petroläther. — Beim Behandeln mit 10%iger Kalilauge entsteht 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1). Gibt beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem wäßrigem NH_3 auf 120° 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid und Methylnitramin.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-butylnitramid, N-Nitro-N-butyl-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid] $C_{10}H_{13}O_6N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-butylamid und HNO_3 (SSOLONINA, Ж. **31**, 644; *C.* **1899** II, 867). — Krystalle. F: 80—81°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), p-Nitro-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge beim Sulfurieren von Nitrobenzol neben der als Hauptprodukt entstehenden m-Nitro-benzolsulfonsäure (LIMPRICHT, *A.* **177**, 62, 63). Entsteht aus 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 340) durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,5) (BLANKSMA, *R.* **20**, 129) oder rauchender Salpetersäure (WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 553). Neben p-Chlor-nitrobenzol und 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 341)[1]), durch Erhitzen von p-Nitro-benzoldiazo-[p-nitro-phenylsulfon] $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (Syst. No. 2092) mit konz. Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohr (EKBOM, *B.* **35**, 659). Beim Nitrieren von Benzolsulfonsäure mit Salpetersäure (D: 1,5), neben m- und o-Verbindung (L., *A.* **177**, 62). — Hygroskopische Krystalle. F: 95° (B.). Geschwindigkeit der Verseifung von Methylformiat durch p-Nitro-benzolsulfonsäure: GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 13. — Durch Reduktion von p-nitro-benzolsulfonsaurem Salz mit Zinkstaub und Essigsäure lassen sich Lösungen von p-Hydroxylamino-benzolsulfonsäure erhalten (G., S., *Ph. Ch.* **56**, 26, 32). p-Nitro-benzolsulfonsäure läßt sich durch alkal. Zinnoxydullösung bis zur Hydrazobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2082) reduzieren (G., ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 412). Kinetik dieser Reaktion: G., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 436, 452. Bei der elektrolytischen Reduktion in schwach alkal. Lösung kann je nach der Dauer der Reduktion Azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2152) oder Hydrazobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2082) erhalten werden (ELBS, W., *Z. El. Ch.* **8**, 790; W.). p-Nitro-benzolsulfonsäure läßt sich mit

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

Schwefelammonium (L., *A.* **177**, 75) oder Zinnchlorür und Salzsäure (G., S., *Ph. Ch.* **56**, 1, 5, 6) zu Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) reduzieren. Kinetik der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure: G., S., *Ph. Ch.* **56**, 11, 40; vgl. auch *Ph. Ch.* **56**, 452. — $KC_6H_4O_5NS + H_2O$. Gelbe prismatische Schuppen (aus Wasser) (EKBOM, *B.* **35**, 655, 660). In Alkohol schwer löslich (W.).

Chlorid $C_6H_4O_4NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf p-nitro-benzolsulfonsaures Ammonium (BLANKSMA, *R.* **20**, 129) oder Kalium (EKBOM, *B.* **35**, 653). — Gelbliche monokline (BENEDICKS, *B.* **35**, 653) Nadeln (aus Petroläther). F: 76° (BL.), 79,5—80,5° (E.). Siedet im Vakuum des Kathodenlichtes bei 108° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3209). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 340) (E.).

Amid $C_6H_6O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid durch Ammoniumcarbonat (BLANKSMA, *R.* **20**, 129). — Hellgelbe monokline (BENEDICKS, *B.* **35**, 652) Prismen. F: 177—178° (EKBOM, *B.* **35**, 651), 178° (BL.). Salzbildung mit NaOH in wäßr. Lösung: HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3157.

4-Fluor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NFS = O_2N\cdot C_6H_3F\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Fluorbenzol in rauchender Schwefelsäure (M. HOLLEMAN, *R.* **24**, 31). — Liefert bei folgeweiser Behandlung mit PCl_5 und mit NH_3 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid. — $KC_6H_3O_5NFS$. Blättchen (aus Wasser).

4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 341) durch Einw. von Salpetersäure (BLANKSMA, *R.* **20**, 131). — Das Natriumsalz liefert mit PCl_5 das entsprechende, bei 78—79° schmelzende Chlorid.

5-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol mit wäßr. Natriumsulfitlösung (LAUBENHEIMER, *B.* **15**, 597). — $NaC_6H_3O_5NClS + 2H_2O$. Nadeln oder Prismen. Verliert über Schwefelsäure 1 H_2O. Löslich in 15,8 Tln. Wasser bei 5,3°; schwerer löslich in Alkohol.

Amid $C_6H_5O_4N_2ClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entwässerten Natriumsalz der 5-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) durch gelindes Erwärmen mit PCl_5 und darauffolgende Zersetzung des mit Wasser behandelten Produktes mit Ammoniak (L., *B.* **15**, 599). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 158—159°. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

6-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$. *B.* s. bei 5-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1). — $KC_6H_3O_5NClS + {}^1/_2 H_2O$. Gelbliche Prismen (POST, CHR. MEYER, *B.* **14**, 1606). — $Sr(C_6H_3O_5NClS)_2$. Blaßgelbes Krystallpulver. Löslich in Alkohol (P., CHR. M.). — $Ba(C_6H_3O_5NClS)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Kleine gelbe Nadeln; unlöslich in Alkohol (P., CHR. M.).

Chlorid $C_6H_3O_4NCl_2S = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 6-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (CLAUS, BOPP, *A.* **265**, 101). — Prismen (aus Äther). F: 180°. Schwer löslich in Chloroform.

Amid $C_6H_5O_4N_2ClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen (CL., B., *A.* **265**, 101).

4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$. *B.* Aus o-Chlor-nitrobenzol und rauchender Schwefelsäure oder besser durch Nitrieren von p-Chlorbenzolsulfonsäure (P. FISCHER, *B.* **24**, 3187, 3188). — Aromatisch riechende Nädelchen mit 1 H_2O (?) (aus Wasser) (P. F.). Zersetzt sich oberhalb 200°; unlöslich in Äther und Benzol (P. F.). — Beim Behandeln von 50 g des Kaliumsalzes in 200 g rauchender Schwefelsäure (23°/₀ SO_3-Gehalt) mit einem Gemisch von je 35 ccm rauchender Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei 90° wird 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 79) gebildet (ULLMANN, KUHN, *A.* **366**, 102; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 116759; *C.* **1901** I, 70; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 116339; *C.* **1901** I, 76). Beim Kochen des Natriumsalzes der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit neutralem Natriumsulfit in wäßr. Lösung bildet sich 2-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.4) (Syst. No. 1537) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 77192; *Frdl.* **4**, 37). Das Kondensationsprodukt mit 2.4-Diamino-toluol gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen braunen Farbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 107521; *C.* **1900** I, 1055). — $Ba(C_6H_3O_5NClS)_2 + H_2O$. Blaßgelbe Blättchen oder derbe Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol (P. F.).

Chlorid $C_6H_3O_4NCl_2S = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) oder ihrem Kaliumsalz und PCl_5 (P. FISCHER, *B.* **24**, 3190). — Krystalle (aus Äther). F: 40—41°.

Amid $C_6H_5O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Chlorids mit Ammoniumcarbonat (P. FISCHER, *B.* **24**, 3190). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 175—176°.

5-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf m-Chlor-nitrobenzol, neben 6-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1); man trennt die Isomeren durch die Überführung in die Bariumsalze, von denen nur das Salz der 5-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) sich in Alkohol löst (POST, CHR. MEYER, *B.* **14**, 1605; CLAUS, BOPP, *A.* **265**, 96). — Bei der Reduktion mit $Fe(OH)_2$ wird 5-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) gebildet (P., CHR. M.; CL., B.). — $NaC_6H_3O_5NClS + 2^1/_2H_2O$. Blaßgelbe Nadeln (P., CHR. M.). — $KC_6H_3O_5NClS$. Nadeln oder Blättchen. In Alkohol leicht löslich (P., CHR. M.). — $Sr(C_6H_3O_5NClS)_2 + {}^1/_2H_2O$. Braune Blätter. Löslich in Alkohol (P., CHR. M.). — $Ba(C_6H_3O_5NClS)_2 + 2H_2O$. Gelbbraune Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Alkohol (P., CHR. M.).

Chlorid $C_6H_3O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (CLAUS, BOPP, *A.* **265**, 97). — Öl. Leicht löslich in Äther und Chloroform.

Amid $C_6H_5O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 164—165° (unkorr.); sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser oder Chloroform (CLAUS, BOPP, *A.* **265**, 97).

6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus p-Chlor-nitrobenzol und rauchender Schwefelsäure bei 120—130° (CLAUS, MANN, *A.* **265**, 88; P. FISCHER, *B.* **24**, 3194) bei 160° (ULLMANN, JÜNGEL, *B.* **42**, 1077). — Krystalle (aus Wasser) mit 2 H_2O (CL., M.). Triklin pinakoidal (v. KRAATZ, *A.* **265**, 89; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 328). Wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° krystallwasserfrei (CL., M.). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 165—170° (P. F.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol (CL., M.). — Wird durch Zinn und verd. Salzsäure (CL., M.) oder durch $Fe(OH)_2$ (P. F.) zu 6-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) reduziert. Beim Behandeln von 27,5 g des Kaliumsalzes, gelöst in 69 ccm rauchender Schwefelsäure (23% SO_3-Gehalt), mit einem Gemisch von je 19,2 ccm Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure zunächst bei 20°, dann bei 90—94°, wird 2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 79) gebildet (ULLMANN, HERRE, *A.* **366**, 112; vgl. Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 116339; *C.* **1901** I, 76). Läßt sich in alkal. Lösung mit 4-Nitro-thiophenol zu 4.4'-Dinitro-diphenylsulfid-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1551), analog mit 4-Nitro-thiophenol-sulfonsäure-(2) zu 4.4'-Dinitro-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2') kondensieren (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 210564; *C.* **1909** II, 162). Gibt beim Erhitzen mit Anilin und Glycerin in Gegenwart von $CaCO_3$ die 4-Nitro-diphenyl-amin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) (ULLMANN, DAHMEN, *B.* **41**, 3746). Entsprechend reagieren andere aromatische Monoamine, sowie Diamine (U., D.) und Oxyamine (U., J.). Gibt mit 2.4-Diamino-toluol ein Kondensationsprodukt, das sich in Alkalien mit braungelber Farbe löst (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 107061; *C.* **1900** I, 880). — $NH_4C_6H_3O_5NClS + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CL., M.). — $NaC_6H_3O_5NClS + H_2O$. Nadeln oder Blättchen (CL., M.). — $KC_6H_3O_5NClS$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CL., M.). — $Cu(C_6H_3O_5NClS)_2 + 5H_2O$. Tafeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., M.). — $Ca(C_6H_3O_5NClS)_2 + 8H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (CL., M.). — $Ba(C_6H_3O_5NClS)_2$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (CL., M.). — $La(C_6H_3O_5NClS)_3 + 8H_2O$. Tafeln. 100 g Wasser von 15° lösen 24,5 g krystallwasserfreies Salz (HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 98). — $Pr(C_6H_3O_5NClS)_3 + 14H_2O$. Tafeln. 100 g Wasser von 15° lösen 25,9 g krystallwasserfreies Salz (Ho.). — $Pb(C_6H_3O_5NClS)_2 + 7H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (CL., M.).

Chlorid $C_6H_3O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (P. FISCHER, *B.* **24**, 3196). — Säulen (aus Äther). F: 89—90° (CLAUS, MANN, *A.* **265**, 91; P. F.).

Amid $C_6H_5O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid durch Erwärmen mit Ammoniumcarbonat (P. FISCHER, *B.* **24**, 3196) oder durch Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung (CLAUS, MANN, *A.* **265**, 91). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 185—186° (unkorr.) (CL., M.). Löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, heißem Wasser (CL., M.).

4.5-Dichlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5NCl_2S = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Neben 3.4-Dichlor-2-nitro- oder 4.5-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) bei der Nitrierung von 3.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 175022; *C.* **1906** II, 1536). — Bei der Reduktion mit Eisenpulver und verd. Essigsäure entsteht 4.5-Dichlor-

2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923). — Das Natriumsalz ist bei 16° in 20,4 Tln. Wasser löslich. — Das Calciumsalz bildet leicht lösliche Nadeln. — Bariumsalz. Nadeln. Ziemlich löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — Zinksalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich in kaltem Wasser.

4.6-Dichlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5NCl_2S = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.6.4'.6'-Tetrachlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 342) mit Salpetersäure (D: 1,52) (Blanksma, *R.* **27**, 48). — Natriumsalz. Krystalle.

3.4 - Dichlor - 2 - nitro - oder 4.5 - Dichlor - 3 - nitro - benzol - sulfonsäure - (1) $C_6H_3O_5NCl_2S = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Neben 4.5-Dichlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) beim Nitrieren von 3.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 175022; *C.* **1906** II, 1536). — Das Natriumsalz löst sich in 1 Tl. heißem Wasser; es krystallisiert aus dieser Lösung beim Erkalten nicht aus. — Das Calciumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser. — Das Bariumsalz ist auch in kaltem Wasser ziemlich löslich. — Das Zinksalz ist sehr leicht löslich in Wasser.

4.6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5NCl_2S = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) durch Nitrieren (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 120345; *C.* **1901** I, 1127). — Blaßgelbliche Nadeln. — Bei der Einw. von Ammoniak oder Aminen wird zuerst das zur Nitrogruppe orthoständige Chloratom und erst bei höherer Temperatur oder längerer Einwirkungsdauer das zweite Chloratom substituiert (B. A. S. F., D. R. P. 205358; *C.* **1909** I, 883). — Das Kaliumsalz bildet wenig lösliche Nadeln (B. A. S. F., D. R. P. 120345; *C.* **1901 I,** 1127).

4-Brom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 342) durch Salpetersäure (D: 1,5) (Blanksma, *R.* **20**, 132). — Hygroskopische Krystalle. F: 126°. — Gibt ein bei 100° schmelzendes Chlorid.

5-Brom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von m-brom-benzolsulfonsaurem Barium (Berndsen, *A.* **177**, 95) oder der freien Säure (Thomas, *A.* **186**, 124) in Salpetersäure (D: 1,5). — Hellgelbe, krystallinische, leicht zerfließliche Masse. — Bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure wird 5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) gebildet (Th.). Beim Erhitzen der Säure mit alkoh. Ammoniak auf 160° entsteht 6-Nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), neben etwas p-Brom-nitrobenzol (Th.). — $NH_4C_6H_3O_5NBrS$. Gelbe Säulen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Th.). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 7° 0,894 g bis 0,924 g Salz (B.). — $KC_6H_3O_5NBrS$. Gelbe Warzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Th.). — $AgC_6H_3O_5NBrS + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (Th.). — $Ca(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 6 H_2O$. Fast farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser (Th.). — $Ba(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 3 H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (Th.). 100 ccm der Lösung enthalten bei 7° 2,272—2,421 g wasserfreies Salz (B.). — $Pb(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 3 H_2O$ (B.; Th.). Fast weiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser (Th.).

Chlorid $C_6H_3O_4NClBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2Cl$. Säulen (aus Äther). F: 83° (Thomas, *A.* **186**, 126).

Amid $C_6H_5O_4N_2BrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 169—170° (Thomas, *A.* **186**, 126).

2-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. *B.* s. bei 6-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1). — $KC_6H_3O_5NBrS$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (Bahlmann, *A.* **186**, 322). — $Ba(C_6H_3O_5NBrS)_2$. Blättchen. 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 8° 0,156 g Salz (B.).

Chlorid $C_6H_3O_4NClBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2Cl$. Säulen oder Tafeln (aus Äther). F: 97° (B., *A.* **186**, 323).

Amid $C_6H_5O_4N_2BrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 215°; sehr wenig löslich in Wasser (B., *A.* **186**, 323).

4-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von p-brom-benzolsulfonsaurem Barium in Salpetersäure (D: 1,5) (Goslich, *A.* **180**, 98; vgl. Fricke, *J. pr.* [2] **2**, 225). Aus o-Brom-nitrobenzol und rauchender Schwefelsäure (Augustin, Post, *B.* **8**, 1559; Andrews, *B.* **13**, 2127). — *Darst.* Man löst 1 Tl. Brombenzol in einem Gemisch von 1 Tl. H_2SO_4 und 1 Tl. krystallisierter rauchender Schwefelsäure, gibt 2 Tle. Bariumnitrat hinzu, verdunstet im Wasserbade und sättigt dann mit Barium-

carbonat (AN., *B.* 13, 2129). — Krystalle mit 1 (?) H_2O (AU., P.). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (AU., P.) oder Schwefelammonium (G.) wird 4-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) gebildet. Beim Erhitzen mit konz. alkoh. Ammoniak auf 180° entsteht 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (G.). — $NH_4C_6H_3O_5NBrS$. 100 ccm wäßr. Lösung von 9° enthalten 5,63 g Salz (G.). — $KC_6H_3O_5NBrS$. Hellgelbe Blättchen. 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 8,75° 1,006 g Salz (G.). Zersetzt sich oberhalb 200° (AU., P.). — $Cu(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 9^1/_2 H_2O$. Hell smaragdgrüne Nadeln, die leicht verwittern (AN.). — $Ca(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 2 H_2O$. Braune Nadeln (AU., P.). — $Ca(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Schwachgelbe Blättchen und Nadeln. 100 ccm Lösung enthalten bei 8,75° 4,49 g wasserfreies Salz (G.). — $Ba(C_6H_3O_5NBrS)_2 + H_2O$. Hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 190° (AU., P.). 100 Tle. wäßr. Lösung enthalten bei 15° 1,682 Tle. wasserfreies Salz (AN.). — $Ba(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln. 100 ccm Lösung enthalten bei 9° 1,44 g wasserfreies Salz (G.). — $Zn(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 2 H_2O$. Nadeln. Wird bei 180—200° nur schwierig wasserfrei (AN.). — $Pb(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 2 H_2O$. Schwachgelbe Nadeln (G.).

Chlorid $C_6H_3O_4NClBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2Cl$. Gelbe Säulen. F: 56—57° (GOSLICH, *A.* **180**, 100). Erweicht allmählich zwischen 40—50° (ANDREWS, *B.* **13**, 2128).

Amid $C_6H_5O_4N_2BrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid durch Behandlung mit Ammoniumcarbonat (ANDREWS, *B.* **13**, 2128). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 176—177° (A.), 177° (GOSLICH, *A.* **180**, 100). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (A.).

6-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von o-Brom-benzolsulfonsäure mit höchst konzentrierter Salpetersäure, neben sehr wenig 2-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1); zur Trennung der beiden Isomeren neutralisiert man mit $BaCO_3$ und krystallisiert verschiedene Male um, wobei zuerst das Bariumsalz der 6-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) auskrystallisiert (BAHLMANN, *A.* **186**, 315). — Schwachgelbe Säulen mit 2 H_2O. Verliert bei 110° sehr langsam Krystallwasser, ohne zu schmelzen, bei 130—150° dagegen schnell unter Verflüssigung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht die Säure in 6-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) über. — $NH_4C_6H_3O_5NBrS$. Leicht lösliche Nadeln. — $NaC_6H_3O_5NBrS$. Leicht lösliche Nadeln. — $KC_6H_3O_5NBrS$. Leicht lösliche Nadeln. — $AgC_6H_3O_5NBrS$. Gelbe Nadeln. — $Ca(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 4 H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 5 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 16° 0,527 g wasserfreies Salz. — $Zn(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 7 H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 5 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Wahrscheinlich identisch mit 6-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) ist die von AUGUSTIN, POST (*B.* **8**, 1559) aus p-Brom-nitrobenzol und rauchender Schwefelsäure bei 120° dargestellte Säure. — $KC_6H_3O_5NBrS$. Nadeln. — $Ca(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 6^1/_2 H_2O$. Prismen. — $Ba(C_6H_3O_5NBrS)_2 + 5 H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $3^1/_2 H_2O$.

6-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_4NClBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2Cl$. Rhombische Tafeln. F: 92° (BAHLMANN, *A.* **186**, 318).

6-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid $C_6H_5O_4N_2BrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 205°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (BAHLMANN, *A.* **186**, 318).

3.5-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5NBr_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen des Bariumsalzes der 3.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) in Salpetersäure (D: 1,5) (LENZ, *A.* **181**, 32). — Krystallisiert in wasserhaltigen Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser und leicht in Alkohol oder Äther lösen. — $NH_4C_6H_2O_5NBr_2S + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in 95%igem Alkohol. — $KC_6H_2O_5NBr_2S + H_2O$. Blättchen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 20° 1,0764 g krystallisiertes Salz. — $Ca(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. — $Ba(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Rhomboedrische Krystalle. — $Ba(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 4H_2O$. Tafeln. — $Pb(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 5H_2O$. Blättchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser. 100 g Lösung enthalten bei 20° 0,1182 g krystallisiertes Salz.

Chlorid $C_6H_2O_4NClBr_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3.5-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 (LENZ, *A.* **181**, 36). — Tafeln. F: 118—121°. Schwer löslich in Äther.

Amid $C_6H_4O_4N_2Br_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Chlorids mit konz. Ammoniak (LENZ, *A.* **181**, 36). — Krystalldrusen. Schwärzt sich bei 300°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

4.5-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5NBr_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) mit höchst konzentrierter Salpetersäure (GOSLICH, *A.* **186**, 152; SPIEGELBERG, *A.* **197**, 279). — Hygroskopische krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — Geht bei der Reduktion in 4.5-Dibrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) über (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 279). — Salze: G. $NH_4C_6H_2O_5NBr_2S$. Schwer lösliche, gelbe Nadeln. — $KC_6H_2O_5NBr_2S$. Schwachgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 4H_2O$. Warzen. — $Ca(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 3H_2O$. Schwach gelb gefärbte Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 7° 0,83—0,92 g wasserfreies Salz. — $Pb(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln. 100 g Lösung enthalten bei 11° 0,81 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6H_2O_4NClBr_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4.5-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 und $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 140° (GOSLICH, *A.* **186**, 154). — Nadeln (aus Äther). F: 98—99°.

Amid $C_6H_4O_4N_2Br_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 210—211°; leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (GOSLICH, *A.* **186**, 154).

4.6-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5NBr_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.6.4'.6'-Tetrabrom-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 342) mit Salpetersäure (D: 1,52) auf dem Wasserbade (BLANKSMA, *R.* **27**, 46). — Natriumsalz. Krystalle.

4.6-Dibrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5NBr_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen der 2.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) mit höchst konzentrierter Salpetersäure (BÄSSMANN, *A.* **191**, 235). — Krystallwasserhaltige, leicht zerfließliche Nadeln und Prismen. Die wasserfreie Säure schmilzt oberhalb 200° unzersetzt. — $KC_6H_2O_5NBr_2S$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser. 100 ccm wäßr. Lösung enthalten bei 22° 1,370 g Salz. — $Ca(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 6H_2O$. Prismen und Blätter. — $Ba(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 22° 0,9167 g wasserfreies Salz. — $Pb(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 4H_2O$. Blätter. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_6H_2O_4NClBr_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4.6-Dibrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 120° (B., *A.* **191**, 237). — Säulen oder Tafeln (aus Äther). F: 115,5°.

Amid $C_6H_4O_4N_2Br_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol oder heißem Wasser). Schwärzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen (B., *A.* **191**, 237).

2.5-Dibrom-x-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5NBr_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) mit konz. Salpetersäure (HÜBNER, WILLIAMS, *A.* **167**, 121; BORNS, *A.* **187**, 358). — Sehr hygroskopische Prismen mit $1^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4) (B.). Schwärzt sich bei 100°, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Alkohol und auch in Äther (B.). — $NH_4C_6H_2O_5NBr_2S + {}^1/_2 H_2O$. Blättchen und Warzen. Verliert bei 130° das Krystallwasser, zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B.). — $KC_6H_2O_5NBr_2S + H_2O$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — $KC_6H_2O_5NBr_2S + 2^1/_2 H_2O$ (?) (H., W.). — $Cu(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + H_2O$. Krystallwarzen (H., W.). — $Ca(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 3H_2O$. Säulen (B.). — $Sr(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 1$ (?) H_2O. Nadeln (H., W.). — $Ba(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Gelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (B.). — $Ba(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (H., W.). — $Ba(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 6H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen (B.). — $Ba(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 9H_2O$. Gelbe Warzen (B.). — $Pb(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 2H_2O$. Rötliche Nadeln. Schwer löslich in Wasser (H., W.). — $Pb(C_6H_2O_5NBr_2S)_2 + 3H_2O$. Gelbe Warzen. In Alkohol und Wasser leicht löslich; 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 10° 9,35 g wasserfreies Salz (B.).

Chlorid $C_6H_2O_4NClBr_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 2.5-Dibrom-x-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 und $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 120° (BORNS, *A.* **187**, 361). — Dickes Öl, in welchem einige Krystalle eingebettet sind.

Amid $C_6H_4O_4N_2Br_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Chlorids mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120° (B., *A.* **187**, 362). — Säulen. F: 178°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol.

3.4.5-Tribom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_5NBr_3S = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen des Bariumsalzes der 3.4.5-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) in Salpetersäure (D: 1,5) (LENZ, *A.* **181**, 40). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $NH_4C_6HO_5NBr_3S + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in

Alkohol. — $KC_6HO_5NBr_3S + H_2O$. Körner (aus heißem Wasser). 100 g Lösung enthalten bei 18° 0,1647 g krystallisiertes Salz. — $Ca(C_6HO_5NBr_3S)_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 20° 1,0432 g krystallisiertes Salz. — $Ba(C_6HO_5NBr_3S)_2 + 4H_2O$. Prismen. 100 g Lösung enthalten bei 18° 0,0744 g krystallisiertes Salz. — $Pb(C_6HO_5NBr_3S)_2 + H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung enthalten bei 20° 0,1408 g krystallisiertes Salz.

Chlorid $C_6HO_4NClBr_3S = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (LENZ, *A.* **181**, 43). — Krystalldrusen. F: 116°. Schwer löslich in Äther.

Amid $C_6H_3O_4N_2Br_3S = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid und Ammoniak (LENZ, *A.* **181**, 43). — Krystallpulver (aus heißem Wasser). F: 202°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser.

2.4.5-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_5NBr_3S = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.5-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) mit höchst konzentrierter Salpetersäure (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 284). — Säulen mit 3 H_2O (über H_2SO_4). Schmilzt krystallwasserfrei bei 140—141°. — $NH_4C_6HO_5NBr_3S$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. 100 g wäßr. Lösung von 6,5° enthalten 1,6547 g Salz. — $KC_6HO_5NBr_3S$. Blätter. Leicht löslich in heißem Wasser. 100 g Lösung von 8° enthalten 1,1738 g Salz. — $AgC_6HO_5NBr_3S + H_2O$. Prismen. 100 g Lösung von 7° enthalten 0,4536 g wasserfreies Salz. — $Ca(C_6HO_5NBr_3S)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 8° enthalten 1,912 g wasserfreies Salz. — $Ba(C_6HO_5NBr_3S)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. 100 g Lösung von 9° enthalten 0,6686 g wasserfreies Salz. — $Pb(C_6HO_5NBr_3S)_2 + 6H_2O$. Blättchen oder Prismen. 100 g Lösung von 7° enthalten 0,8459 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6HO_4NClBr_3S = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2.4.5-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (SP., *A.* **197**, 288). — Blättchen (aus Äther). F: 143°.

Amid $C_6H_3O_4N_2Br_3S = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen des entsprechenden Chlorids mit Ammoniak (SP., *A.* **197**, 288). — Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich bei 250°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol.

2.4.6-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_5NBr_3S = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.6-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) mit konz. Salpetersäure (REINKE, *A.* **186**, 278; KNUTH, *A.* **186**, 296; LANGFURTH, *A.* **191**, 196; BÄSSMANN, *A.* **191**, 215). — An der Luft zerfließliche Prismen mit 2 H_2O (B.). Verliert bei 14-tägigem Stehen über H_2SO_4 ca. $^1/_2$ Mol. H_2O (B.). Schmilzt wasserfrei bei 202° (B.). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in der Kälte entsteht 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) (K.). Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° in Schwefelsäure und 2.4.6-Tribrom-1-nitro-benzol gespalten (B.). — $NH_4C_6HO_5NBr_3S$. In Wasser leicht lösliche Nadeln (R.). — $KC_6HO_5NBr_3S$. Sternförmig vereinigte Nadeln (R.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (L.). 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 5° 0,657—0,754 g (B.), bei 11° 1,286—1,318 g (L.) Salz. — $KC_6HO_5NBr_3S + 1^1/_2 H_2O$. In heißem Wasser leicht lösliche Nadeln (K.). — $Ca(C_6HO_5NBr_3S)_2 + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche Prismen (R.). — $Ca(C_6HO_5NBr_3S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. In Wasser leicht lösliche Blättchen (K.). — $Ba(C_6HO_5NBr_3S)_2 + H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung enthalten bei 3° 0,209 g (B.), bei 12° 0,266—0,323 g (L.) wasserfreies Salz. — $Ba(C_6HO_5NBr_3S)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (R.). — $Ba(C_6HO_5NBr_3S)_2 + 10H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (K.). — $Pb(C_6HO_5NBr_3S)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (R.). — $Pb(C_6HO_5NBr_3S)_2 + 9H_2O$. Nadeln und Blätter. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (B.). 100 g Lösung enthalten bei 4° 0,831 g (B.), bei 10° 0,857—0,920 g (L.) wasserfreies Salz. — $Pb(C_6HO_5NBr_3S)_2 + PbO + 6H_2O$. Gelbe Warzen (B.). — $Pb(C_6HO_5NBr_3S)_2 + PbO + 7H_2O$. Farblose Nadeln (B.).

Chlorid $C_6HO_4NClBr_3S = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 2.4.6-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 120° (BÄSSMANN, *A.* **191**, 218). — Tafeln (aus Äther). F: 142° (KNUTH, *A.* **186**, 297), 143—144° (B.), 144—145° (LANGFURTH, *A.* **191**, 198).

Amid $C_6H_3O_4N_2Br_3S = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid und konz. Ammoniak (REINKE, *A.* **186**, 280). — Nadeln (aus heißem Alkohol). Sintert bei 175° (KNUTH, *A.* **186**, 300; LANGFURTH, *A.* **191**, 198), bei 182° (BÄSSMANN, *A.* **191**, 219). Zersetzt sich beim Schmelzen (B.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (K.).

3.4.5.6-Tetrabrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6HO_5NBr_4S = O_2N \cdot C_6Br_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3.4.5-Tetrabrom-benzol-sulfonsäure-(1) mit höchst konzentrierter Salpetersäure (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 297). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt krystallwasserfrei bei 171—173°. — Wird durch saure Zinnchlorürlösung zu 3.4.5.6-Tetra-

brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) reduziert. — $NH_4C_6O_5NBr_4S$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. 100 g wäßr. Lösung von 11° enthalten 0,4567 g Salz. — $KC_6O_5NBr_4S + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser. 100 g Lösung von 11° enthalten 0,1738 g wasserfreies Salz. — $Ca(C_6O_5NBr_4S)_2 + H_2O$. Krystallmasse. Leicht löslich in heißem Wasser. 100 g Lösung von 13° enthalten 2,7537 g wasserfreies Salz. — $Ba(C_6O_5NBr_4S)_2 + 4H_2O$. Prismen. 100 g Lösung von 12° enthalten 0,2168 g wasserfreies Salz. — $Ba(C_6O_5NBr_4S)_2 + 9H_2O$. Nadeln. — $Pb(C_6O_5NBr_4S)_2 + 2H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser. 100 g Lösung von 11° enthalten 0,0424 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6O_4NClBr_4S = O_2N \cdot C_6Br_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 3.4.5.6-Tetrabrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 125° (SP., *A.* **197**, 301). — Prismen (aus Äther). F: 172—173°.

Amid $C_6H_2O_4N_2Br_4S = O_2N \cdot C_6Br_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Chlorids mit Ammoniak (SP., *A.* **197**, 302). — Blättchen. Bräunt sich bei 260°. Schmilzt unter Zersetzung.

2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6HO_5NBr_4S = O_2N \cdot C_6Br_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen der 2.3.4.6-Tetrabrom-benzol-sulfonsäure-(1) mit konz. Salpetersäure (LANGFURTH, *A.* **191**, 202). — Nadeln. Krystallisiert aus konz. Salzsäure in Blättern. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Beim Erwärmen (nicht Kochen) mit Zinn und Salzsäure wird 2.4.5.6-Tetrabrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) gebildet. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° in H_2SO_4 und 2.3.4.6-Tetrabrom-1-nitro-benzol. — $KC_6O_5NBr_4S + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen und Prismen. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $Ba(C_6O_5NBr_4S)_2 + 9H_2O$. Prismen und Blätter. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 16° 0,103 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6O_4NClBr_4S = O_2N \cdot C_6Br_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit der berechneten Menge PCl_5 und etwas $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 120° (L., *A.* **191**, 203). — Tafeln (aus Äther). F: 147,5°.

Amid $C_6H_2O_4N_2Br_4S = O_2N \cdot C_6Br_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol (L., *A.* **191**, 203).

5-Jod-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NIS = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 6-Nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) und KI in Wasser (BOYLE, *Soc.* **95**, 1700). — Das Kaliumsalz bildet gelbe Platten; es gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat und KOH in Wasser 5-Jod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923).

2-Jod-4-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NIS = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 4-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) und KI in Wasser (BOYLE, *Soc.* **95**, 1708). — Das Kaliumsalz bildet orangegelbe Rhomben; es gibt bei der Reduktion mit $FeSO_4$ und KOH in Wasser 2-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1).

2.4-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_7N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Digerieren von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Na_2SO_3 in wäßr.-alkoh. Lösung (E. ERDMANN, H. ERDMANN, D. R. P. 65240; *Frdl.* **3**, 41). Durch Oxydation von 2.4-Dinitro-thiophenol (Bd. VI, S. 342) (WILLGERODT, MOHR, *J. pr.* [2] **34**, 116) oder von 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 344) (W., M.; BLANKSMA, *R.* **24**, 322) mit konz. Salpetersäure. — Hellgelbe zerfließliche Prismen mit $3H_2O$ (W., M.). Schmilzt wasserhaltig zwischen 106° und 108°; wird beim Erhitzen auf 130° allmählich wasserfrei (W., M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und kaltem Eisessig, unlöslich in Benzol und siedendem Petroläther (W., M.). — Ist gegen HNO_3 sehr widerstandsfähig (W., M.). Läßt sich mit Zinnchlorür und Salzsäure oder Eisenpulver und Essigsäure zu 2.4-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) reduzieren (E., ERD., H. ERD.). Beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure erhielt B. m-Phenylendiamin (Syst. No. 1756). Zerfällt mit Kalilauge in SO_2 und 2.4-Dinitro-phenol; ebenso entsteht mit KSH bereits bei gewöhnlicher Temperatur 2.4-Dinitro-thiophenol; beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr entsteht 2.4-Dinitro-anilin (W., M.). — $NaC_6H_3O_7N_2S + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (W., M.). — $KC_6H_3O_7N_2S$. Hellgelbe Platten (aus alkoholhaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser (W., M.). — $KC_6H_3O_7N_2S + H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser) (E. ERD., H. ERD.). — $Ca(C_6H_3O_7N_2S)_2 + 2H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser) (W., M.). — $Ba(C_6H_3O_7N_2S)_2 + H_2O$. Hellgelbe Tafeln (aus alkoholhaltigem Wasser) (W., M.). — $Zn(C_6H_3O_7N_2S)_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser) (W., M.). — $Pb(C_6H_3O_7N_2S)_2 + 3H_2O$. Hellgelbe Tafeln (aus Wasser) (W., M.).

Chlorid $C_6H_3O_6N_2ClS = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 2.4-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 160° (WILLGERODT, MOHR, *J. pr.* [2] **34**, 123). — Säulen (aus Chloroform). F: 102°.

Amid $C_6H_5O_6N_3S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die äther. Lösung des entsprechenden Chlorids (W., M., *J. pr.* [2] **34**, 124). — Nadeln. F: 154°.

3.5-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_7N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 216. — *B.* m-Nitro-benzolsulfonsäure wird mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen höchst konzentrierter Salpetersäure 14—16 Tage lang in gelindem Sieden erhalten (LIMPRICHT, *B.* **9**, 554; SACHSE, *A.* **188**, 144). Man diazotiert 3.5-Dinitro-anilin, versetzt die entstandene Diazoverbindung mit Kaliumäthylxanthogenat, erwärmt auf 80° und oxydiert das Reaktionsprodukt mit Salpetersäure (JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 218). — An der Luft zerfließliche Krystalle. — Bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure wird 3.5-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) gebildet (S.). — $NH_4C_6H_3O_7N_2S$. Blättchen und Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (S.). — $KC_6H_3O_7N_2S + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (S.). — $Ba(C_6H_3O_7N_2S)_2 + 3 H_2O$. In Wasser leicht lösliche Säulen (S.). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 20° 4,37—4,45 Tle. wasserfreies Salz (J., E.). — $Pb(C_6H_3O_7N_2S)_2 + 3 H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (S.).

Verbindung des Bariumsalzes der 3.5-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natriummethylat, Natriumbariumsalz der „Nitrosulfomethoxychinolnitrosäure" $Ba(C_6H_3O_7N_2S)_2 + 2 CH_3\cdot ONa = \left[HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NO_2)\cdot CH(O\cdot CH_3)}{C(:NO\cdot ONa)\cdot CH}{>}C\cdot SO_3-\right]_2Ba$ oder $\left[HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NO\cdot ONa)\cdot CH(O\cdot CH_3)}{C(NO_2)\text{———————}CH}{>}C\cdot SO_3-\right]_2Ba$ oder $\left[CH_3\cdot O\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NO\cdot ONa)\cdot CH}{C(NO_2)\text{=====}CH}{>}C\cdot SO_3-\right]_2Ba$. *B.* Aus dem Bariumsalz der 3.5-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) und Natriummethylat in Methylalkohol (JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 119). — Amorphes, hellrotes, an der Luft beständiges Pulver, das beim Befeuchten mit Benzol, Chloroform oder Ligroin dunkelrot wird. Löslich in Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3.5-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_6N_2ClS = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz (SACHSE, *A.* **188**, 147) oder Bariumsalz (JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 219) der 3.5-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) und PCl_5. — Gelblichweiße Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 97° (LIMPRICHT, *B.* **9**, 554), 98—99° (J., E.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin (J., E.).

3.5-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid $C_6H_5O_6N_3S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid und NH_3 (SACHSE, *A.* **188**, 148; JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 220). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 234—235° (J., E.), 235° (LIMPRICHT, *B.* **9**, 554). Löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Eisessig, Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser (J., E.).

2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_7N_2ClS = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot SO_3H$. *B.* Aus 27,5 g des Kaliumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 73) in 69 ccm rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) und einem Gemisch von je 19,2 ccm Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure bei 20° und schließlich bei 90—94° (ULLMANN, HERRE, *A.* **366**, 112; vgl. Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 116339; *C.* **1901** I, 76). — Nadeln (aus Wasser). — Die Einw. von Alkali auf 2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) führt zu 4.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1551) (Ges. f. chem. Ind.; U., H.). Mit Ammoniak entsteht 3.5-Dinitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) (Ges. f. chem. Ind.; U., H.), mit Anilin 4.6-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) (U., H.). Analog verläuft die Einw. von Aminophenolen bezw. deren Substitutionsprodukten (Ges. f. chem. Ind.) sowie von m-Amino-benzolsulfonsäure bezw. deren Derivaten (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 186989; *C.* **1907** II, 1670). — $KC_6H_2O_7N_2ClS$ (bei 110°). Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther; schmeckt intensiv bitter (U., H.).

4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_7N_2ClS = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot SO_3H$. *B.* Aus 50 g des Kaliumsalzes der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 72) in 200 g rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) mit einem Gemisch von je 35 ccm rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (D: 1,5) zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei 90° (ULLMANN, KUHN, *A.* **366**, 102; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 116759; *C.* **1901** I, 70; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 116339; *C.* **1901** I, 76). — Sehr hygroskopische, krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, unlöslich in Benzol, Ligroin (Akt.-Ges. f. Anilinf.). — Wird durch Kochen mit 60%iger Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure unter Druck auf 170° nicht verändert (U., K.). Die Einw. von Alkali auf 4-Chlor-

3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) führt zu 2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1551) (U., K.). Mit Ammoniak entsteht 3.5-Dinitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923), mit Anilin 2.6-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (U., K.). Analog reagieren Aminophenole bezw. deren Substitutionsprodukte (Ges. f. chem. Ind.), sowie m-Amino-benzolsulfonsäure bezw. deren Derivate (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 186989; *C.* **1907** II, 1670). — $KC_6H_2O_7N_2ClS$. Schuppen (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 293°; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther; 100 Tle. Wasser von 20° lösen 4,25 Tle. Salz (U., K.).

Chlorid $C_6H_2O_6N_2Cl_2S = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ beim Erhitzen unter Rückfluß (Ullmann, Kuhn, *A.* **366**, 104). — Prismen (aus Ligroin). F: 89°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton, sehr wenig in Ligroin.

2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6HO_7N_2Br_3S = (O_2N)_2C_6Br_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 62) mit höchst konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade (Bässmann, *A.* **191**, 239). — Säulen mit 3 H_2O. Schmilzt unterhalb 100° in ihrem Krystallwasser, im wasserfreien Zustande bei 216° unter teilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 230° tritt Spaltung ein in H_2SO_4 und 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol. Schwefelammonium wirkt nicht auf die Säure ein, mit Zinn und Salzsäure erhält man in der Hauptsache 4-Brom- neben wenig 2.4-Dibrom- und 2.4.6-Tribrom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1). — $NH_4C_6O_7N_2Br_3S + H_2O$. In Wasser leicht lösliche Säulen. — $KC_6O_7N_2Br_3S + H_2O$. In Wasser leicht lösliche Säulen oder Blättchen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 23° 0,4143 g wasserfreies Salz. — $Ca(C_6O_7N_2Br_3S)_2 + 7^1/_2 H_2O$. Leicht lösliche Blätter. — $Ba(C_6O_7N_2Br_3S)_2 + 9H_2O$. Blätter. Leicht löslich in heißem Wasser. 100 g Lösung enthalten bei 22° 0,862 g wasserfreies Salz. — $Pb(C_6O_7N_2Br_3S)_2 + 9H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser. 100 g Lösung enthalten bei 20° 0,9543 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6O_6N_2ClBr_3S = (O_2N)_2C_6Br_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 120° (Bässmann, *A.* **191**, 243). — Tafeln (aus Äther). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Amid $C_6H_2O_6N_3Br_3S = (O_2N)_2C_6Br_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid und konz. Ammoniak (B., *A.* **191**, 243). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 255—260° unter Zersetzung.

2.4.6-Trinitro-benzol-sulfonsäure-(1), „Pikrylsulfonsäure" $C_6H_3O_9N_3S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) mit überschüssigem festem $NaHSO_3$ (Willgerodt, *J. pr.* [2] **32**, 117). — Krystalle mit 2H_2O. Schmilzt oder sintert gegen 100°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt dann abermals gegen 185°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in $CHCl_3$, unlöslich in Benzol. — Wird von Alkalien schon in der Kälte in SO_2 und Pikrinsäure zerlegt. — $NaC_6H_2O_9N_3S + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol.

3-Azido-benzol-sulfonsäure-(1), m-Triazo-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3N_3S = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von nitrosen Gasen in mit starkem Alkohol angerührte 3-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2082) (Limpricht, *B.* **21**, 3410). Entsteht neben 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) beim Stehen von 3-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) mit 3-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) und etwas Wasser; man filtriert die gebildete 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) ab, verdampft das Filtrat in gelinder Wärme zur Trockne, zieht den Rückstand mit wenig Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und zieht den Rückstand mit Äther aus (Neumann, *B.* **21**, 3416). — Zerfließliche Nadeln. — Wird durch Zink und Essigsäure zu 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) reduziert (N.). Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert (N.). Beim Kochen mit Salzsäure findet Zersetzung unter Stickstoffentwicklung statt (N.). — $Ba(C_6H_4O_3N_3S)_2$. Nadeln, die bei 130° verpuffen (N.).

4-Azido-benzol-sulfonsäure-(1), p-Triazo-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3N_3S = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das zugehörige Phenylhydrazinsalz (Syst. No. 1947) entsteht beim Eintragen der wäßr. Lösung von 1 Tl. Phenylhydrazin in 1 Tl. p-Diazo-benzolsulfonsäure (Syst. No. 2202), die mit Wasser angerieben ist (Griess, *B.* **20**, 1529). Entsteht bequemer beim Versetzen einer wäßr. Lösung von p-Diazo-benzolsulfonsäure mit Stickstoffwasserstoff-

säure oder mit Hydrazin (NOELTING, MICHEL, *B.* **26**, 87, 91). — Zerfließliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol; verpufft beim Erhitzen (G.). — $Ba(C_6H_4O_3N_3S)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (G.).

4.6-Dibrom-3-azido-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_3Br_2S = N_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Bei 4-tägigem Stehen von 4.6-Dibrom-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) mit 3-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2082) [oder mit 4.6-Dibrom-3-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1)] und Wasser (NEUMANN, *B.* **21**, 3418). — Nadeln. — $Ba(C_6H_2O_3N_3Br_2S)_2$. Blaßrote Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Nitro-2-azido-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5N_4S = N_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von fester 4-Nitro-2-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) in eine gekühlte Lösung von Kaliumnitrit (LIMPRICHT, *B.* **21**, 3413). — $KC_6H_3O_5N_4S$. Hellbraune Blättchen. Verpufft bei 130°. Leicht löslich in heißem Wasser. Löst sich mit intensiv roter Farbe in Kalilauge. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Beim Kochen mit Schwefelsäure [1 Tl. H_2SO_4 auf 1 Tl. H_2O] entsteht 4-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1).

Benzolthiosulfonsäure und Derivate.

Benzolthiosulfonsäure $C_6H_6O_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot SH$. Nur in Form von Salzen bekannt. *B.* Die Alkalisalze entstehen bei längerem Erwärmen von benzolsulfinsaurem Alkali mit gefälltem Schwefel (SPRING, *B.* **7**, 1158; OTTO, *B.* **15**, 127; TROEGER, LINDE, *Ar.* **239**, 124), ferner durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf wäßr. Lösungen von Alkalisulfiden oder -hydrosulfiden (SPRING, *B.* **7**, 1158; OTTO, *B.* **15**, 127; WAHLSTEDT, *Acta Univers. Lund.* **16** [1879/80], 2. Abt., Abhandl. II, S. 19; T., L., *Ar.* **239**, 124). — Freie Benzolthiosulfonsäure zerfällt fast unmittelbar nach ihrer Abscheidung aus ihren Salzen durch Mineralsäure in Benzolsulfinsäure und Schwefel (O., T., *B.* **24**, 492 Anm. 1). Salzbildung mit verschiedenen Alkaloiden und anderen organischen Basen: T., L., *Ar.* **239**, 125ff. — Leitet man in eine wäßr. Lösung von benzolthiosulfonsaurem Kalium Chlor ein, zeitweise mit K_2CO_3 neutralisierend, so erhält man je nach den Versuchsbedingungen Dibenzolsulfonyldisulfid (S. 82), Dibenzolsulfonyltrisulfid (S. 82), Dibenzolsulfonylsulfid (S. 82) und Benzolsulfochlorid; fällt man die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes mit alkoholischer Jodlösung, so werden Dibenzolsulfonylsulfid, Dibenzolsulfonyldisulfid und Dibenzolsulfonyltrisulfid erhalten (O., T., *B.* **24**, 1137, 1138). Durch Erwärmen von benzolthiosulfonsaurem Kalium mit überschüssigem PCl_3 und Zersetzen des Produktes mit Sodalösung erhält man Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) (O., RÖSSING, *B.* **24**, 3882). Die analoge Behandlung des benzolthiosulfonsauren Kaliums mit $POCl_3$ ergibt hauptsächlich Benzolsulfochlorid, daneben etwas Diphenyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 324)[1]) (O., R., *B.* **24**, 3881). Bei der Einw. von PCl_5 auf das Kaliumsalz entsteht Dibenzolsulfonyldisulfid bezw. dessen Spaltungsprodukte Dibenzolsulfonylsulfid und Dibenzolsulfonyltrisulfid (O., R., *B.* **24**, 1155). Das Kaliumsalz, in Kohlenstofftetrachlorid suspendiert, liefert mit S_2Cl_2 Dibenzolsulfonyltetrasulfid, mit SCl_2 Dibenzolsulfonyltrisulfid (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 127, 130). Benzolthiosulfonsaures Kalium wird durch wäßr. konz. Kalilauge in benzolsulfinsaures Salz übergeführt (O., T., *B.* **24**, 494). Benzolthiosulfonsaures Kalium wirkt auf $CuSO_4$ in wäßr. Lösung reduzierend unter Bildung des Salzes $3\,KC_6H_5O_2S_2 + 4\,CuC_6H_5O_2S_2$ und von Dibenzolsulfonyldisulfid bezw. dessen Zersetzungsprodukten (O., R., *B.* **24**, 3876). Erwärmt man die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes mit „molekularem“ Silber, so erhält man benzolsulfinsaures Kalium (O., T., *B.* **24**, 492). Die siedende wäßr. Lösung des benzolthiosulfonsauren Kaliums löst frisch gefälltes Silberchlorid unter Bildung des Salzes $KC_6H_5O_2S_2 + AgC_6H_5O_2S_2$ (O., T., *B.* **24**, 492). Überschüssiges $FeCl_3$ erzeugt in der Wärme Benzolsulfochlorid, Ferrosalz und Schwefel (O., T., *B.* **24**, 494). Beim Erwärmen von Äthylbromid mit benzolthiosulfonsaurem Kalium in Alkohol entsteht Äthyl-phenyl-disulfoxyd (Bd. VI, S. 324)[1]) (OTTO, *B.* **15**, 128). Beim Erhitzen von α-Chlor-acetessigsäure-äthylester mit benzolthiosulfonsaurem Kalium in alkoh. Lösung wird [α-Carbäthoxy-acetonyl]-phenyl-disulfoxyd („Benzolthiosulfonacetessigester“) (Bd. VI, S. 325)[1]) gebildet (TROEGER, EWERS, *Ar.* **238**, 312).

$NaC_6H_5O_2S_2$. Weißes kleinkrystallinisches Pulver (aus absol. Alkohol) (GUTMANN, *Fr.* **47**, 302). — $NaC_6H_5O_2S_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Schuppen (aus absol. Alkohol). In Wasser leicht löslich; die wäßr. Lösung scheidet bald Schwefel ab (WAHLSTEDT). — $NaC_6H_5O_2S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; wird bei 105° wasserfrei (OTTO, RÖSSING, *B.* **20**, 2079 Anm. 3). — $KC_6H_5O_2S_2$. Prismen (aus siedendem Alkohol) (W.), viereckige Täfelchen (aus absol. Alkohol) (GU.). — $KC_6H_5O_2S_2 + 2H_2O$. Sehr große, glasglänzende, monokline (GROTH, *B.* **20**, 2079 Anm. 3) Prismen. Sehr leicht löslich

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

in Wasser, viel weniger in absol. Alkohol (O., R., *B.* **20**, 2079 Anm. 3). — $4\,CuC_6H_5O_2S_2 + 3\,KC_6H_5O_2S_2 + 3\,(?)\,H_2O$. Weißer, luftbeständiger, krystallinischer Niederschlag. Wird durch heiße Kalilauge zerlegt (O., R., *B.* **24**, 3877). — $AgC_6H_5O_2S_2 + KC_6H_5O_2S_2$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (O., T., *B.* **24**, 493). — $Cd(C_6H_5O_2S_2)_2 + KC_6H_5O_2S_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in kaltem Wasser (W.). — Guanidinsalz $CH_5N_3 + C_6H_6O_2S_2$. Weiße blättrige Krystalle (Troeger, Linde, *Ar.* **239**, 137).

Benzolthiosulfonsäure-äthylester $C_8H_{10}O_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot S\cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 324 aufgeführte Äthyl-phenyl-disulfoxyd diese Konstitution[1]).

Benzolthiosulfonsäure-phenylester $C_{12}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 324 aufgeführte Diphenyldisulfoxyd diese Konstitution[1]).

Äthylenglykol-bis-benzolthiosulfonat $C_{14}H_{14}O_4S_4 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 325 aufgeführte Äthylen-bis-phenyl-disulfoxyd diese Konstitution[1]).

Benzolthiosulfonsäure-[α-carbäthoxy-acetonyl]-ester („Benzolthiosulfonacetessigester") $C_{12}H_{14}O_5S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 325 aufgeführte [α-Carbäthoxy-acetonyl]-phenyl-disulfoxyd diese Konstitution[1]).

Dibenzolsulfonylsulfid $C_{12}H_{10}O_4S_3 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2S$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium und SCl_2 in CCl_4 unter Kühlung (Troeger, Hornung, *J. pr.* [2] **60**, 124). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von benzolthiosulfonsaurem Kalium mit einer alkoh. Jodlösung, infolge Zersetzung des primär gebildeten Dibenzolsulfonyldisulfids (Otto, Troeger, *B.* **24**, 1137). Beim Erhitzen von Dibenzolsulfonyldisulfid mit Eisessig, neben Dibenzolsulfonyltrisulfid (O., T., *B.* **24**, 1139). — Krystalle (aus Eisessig oder Essigester). Rhombisch (bisphenoidisch) (Negri; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 38). F: 133—134° (O., T.), 133° (T., H.). Leicht löslich in Benzol, Essigester, löslich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Wasser (T., H.), unlöslich in Petroläther, Benzin (O., T.). — Reduktion in saurer Lösung führt zu Thiophenol (O., T.).

Dibenzolsulfonyldisulfid $C_{12}H_{10}O_4S_4 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2S_2$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium und S_2Cl_2 in CCl_4 unter Kühlung (Troeger, Hornung, *J. pr.* [2] **60**, 114). Das Disulfid bildet sich primär bei der Einw. von Chlor oder Jod auf benzolthiosulfonsaures Kalium; es zerfällt hierbei in wechselndem Umfang je nach den Bedingungen in Sulfid und Trisulfid (Otto, Troeger, *B.* **24**, 1137, 1138). Das Disulfid entsteht in geringer Menge aus benzolthiosulfonsaurem Kalium und PCl_5 (Otto, Rössing, *B.* **24**, 1155). — Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). Monoklin prismatisch (Brugnatelli, *Z. Kr.* **24**, 298; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 39). F: 76—77° (O., T.; T., H.). Löslich in Äther (O., T.). — Zerfällt beim Aufkochen mit Eisessig in Dibenzolsulfonylsulfid und Dibenzolsulfonyltrisulfid (O., T.). Das Trisulfid wird auch beim Erwärmen des Disulfids mit Petroläther, Benzin oder Alkohol erhalten (T., H.).

Dibenzolsulfonyltrisulfid $C_{12}H_{10}O_4S_5 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2S_3$. *B.* Entsteht glatt aus benzolthiosulfonsaurem Kalium und SCl_2 in CCl_4 (Troeger, Hornung, *J. pr.* [2] **60**, 130). Aus benzolsulfinsaurem Salz in Wasser und S_2Cl_2, neben wenig Dibenzolsulfonyldisulfid (T., H., *J. pr.* [2] **60**, 116). Entsteht neben Dibenzolsulfonylsulfid durch Einw. von heißem Eisessig auf Dibenzolsulfonyldisulfid (Otto, Troeger, *B.* **24**, 1139). Auch beim Erwärmen mit Petroläther, Benzin oder Alkohol wird aus dem Disulfid Trisulfid erhalten (T., H., *J. pr.* [2] **60**, 115). — Krystalle (aus Chloroform oder Eisessig oder Essigester). Tetragonal trapezoedrisch (Brugnatelli, *Z. Kr.* **24**, 298; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 39). F: 101—102° (O., T.), 103° (T., H.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser (T., H.).

Dibenzolsulfonyltetrasulfid $C_{12}H_{10}O_4S_6 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2S_4$. *B.* Aus benzolthiosulfonsaurem Kalium in CCl_4 und S_2Cl_2 (Troeger, Hornung, *J. pr.* [2] **60**, 127). — Weiße Krystalle (aus Eisessig). F: 84—85°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser.

4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_2ClS_2 = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen einer konz. wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 4-Chlor-benzolsulfinsäure-(1) mit frisch gefälltem Schwefel (Troeger, Volkmer, *J. pr.* [2] **70**, 387) sowie

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und konz. wäßr. Na_2S-Lösung (T., HURDELBRINK, *J. pr.* [2] **65**, 89). — $NaC_6H_4O_2ClS_2 + 2H_2O$. Glänzende Krystalle (aus Alkohol) (T., H.). — p-Phenylendiamin-Salz s. Syst. No. 1766.

4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-[4-chlor-phenyl]-ester $C_{12}H_8O_2Cl_2S_2 = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4Cl$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 330 aufgeführte Bis-[4-chlor-phenyl]-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-[α-carbäthoxy-acetonyl]-ester $C_{12}H_{13}O_5ClS_2 = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 330 aufgeführte [α-Carbäthoxy-acetonyl]-[4-chlor-phenyl]-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

4-Brom-benzol-thiosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_2BrS_2 = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 1-tägigem Kochen einer konz. wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) mit frisch gefälltem Schwefel (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 388, 391). Das Kaliumsalz entsteht aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und warmer konz. wäßr. K_2S-Lösung (T., HURDELBRINK, *J. pr.* [2] **65**, 88). — Isoliert als p-Phenylendiamin-Salz (Syst. No. 1766).

4-Brom-benzol-thiosulfonsäure-(1)-[4-brom-phenyl]-ester $C_{12}H_8O_2Br_2S_2 = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4Br$. Möglicherweise besitzt das in Bd. IX, S. 1062 als Zusatz zu Bd. VI, S. 335 aufgeführte Bis-[4-brom-phenyl]-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

4-Brom-benzol-thiosulfonsäure-(1)-[α-carbäthoxy-acetonyl]-ester $C_{12}H_{13}O_5BrS_2 = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 335 aufgeführte [α-Carbäthoxy-acetonyl]-[4-brom-phenyl]-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

4-Jod-benzol-thiosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_2IS_2 = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot SH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim gelinden Erwärmen von 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit einer konz. wäßr. K_2S-Lösung (TROEGER, HURDELBRINK, *J. pr.* [2] **65**, 83; T., VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 389). — $KC_6H_4O_2IS_2$. Weiße glänzende Blättchen (T., V.). Löslich in warmem Alkohol, leicht löslich in Wasser (T., H.). — Anilinsalz s. Syst. No. 1598. — p-Phenylendiamin-Salz s. Syst. No. 1766. — Benzidinsalz s. Syst. No. 1786.

4-Jod-benzol-thiosulfonsäure-(1)-[4-jod-phenyl]-ester $C_{12}H_8O_2I_2S_2 = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4I$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 336 aufgeführte Bis-[4-jod-phenyl]-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

4-Jod-benzol-thiosulfonsäure-(1)-[α-carbäthoxy-acetonyl]-ester $C_{12}H_{13}O_5IS_2 = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 336 aufgeführte [α-Carbäthoxy-acetonyl]-[4-jod-phenyl]-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

3-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_4NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SH$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) (S. 8) mit verd. Schwefelammonium (LIMPRICHT, *A.* **278**, 241). — Blättchen (aus Wasser). F: 164°. Leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) neben Schwefel. — $Ba(C_6H_4O_4NS_2)_2 + 2^1/_2H_2O$. Kugelige Aggregate.

3-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1)-[3-nitro-phenyl]-ester $C_{12}H_8O_6N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 339 aufgeführte Bis-[3-nitro-phenyl]-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

4-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1)-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{12}H_8O_6N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 341 aufgeführte Bis-[4-nitro-phenyl]-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

Selenanalogon der Benzolsulfonsäure.

Benzolselenonsäure $C_6H_6O_3Se = C_6H_5 \cdot SeO_3H$ s. Syst. No. 1591a.

2. Sulfonsäuren $C_7H_8O_3S$.

1. ***1-Methyl-benzol-sulfonsäure-(2), Toluol-sulfonsäure-(2), o-Toluolsulfonsäure*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* o-Toluolsulfonsäure entsteht neben p-Toluolsulfonsäure und geringen Mengen m-Toluolsulfonsäure (vgl. KLASON, *B.* **19**, 2889; HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44** [1911], 2504, 2515) beim Behandeln von Toluol mit rauchender oder konzen-

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

trierter Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 1, 217; *Z.* 1869, 617; BOURGEOIS, *R.* 18, 435; vgl. BARTH, *A.* 152, 95; WOLKOWA, Ж. 2, 162; *Z.* 1870, 321; FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 245, 252). Man erhält ein Sulfonsäuregemisch, das 40—50% o-Sulfonsäure enthält, wenn man mit konz. Schwefelsäure unterhalb 100° sulfuriert (FAHLBERG, LISTS Erben, D. R. P. 35211; *Frdl.* 1, 591). Beim Sulfurieren von Toluol mit rauchender Schwefelsäure von 8% Anhydridgehalt in Gegenwart von $HgSO_4$ werden neben 69% p-Toluolsulfonsäure 31% o-Toluolsulfonsäure gebildet (HOLDERMANN, *B.* 39, 1252). o-Toluolsulfonsäure bezw. ihr Chlorid entsteht neben der entsprechenden p-Verbindung und geringer Menge der m-Verbindung (KL., *B.* 17 Ref., 283; HOLLEMAN, CA., *B.* 44 [1911], 2517; vgl. OTTO, *B.* 13, 1293; NOYES, *Am.* 8, 177) bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Toluol (KL., WALLIN, *B.* 12, 1849; No., *Am.* 8, 176); bei Anwendung von 4 Tln. Chlorsulfonsäure und einer 5° nicht übersteigenden Temperatur erhält man in überwiegender Menge das Chlorid der o-Toluolsulfonsäure (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 98030; *C.* 1898 II, 743). o-Toluolsulfochlorid entsteht auch beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Suspension oder alkal. Lösung der o-Toluolsulfinsäure (S. 8) (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 124407; *C.* 1901 II, 961; ULLMANN, LEHNER, *B.* 38, 732). o-Toluolsulfonsäure entsteht bei der Reduktion von 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) mit Natriumamalgam (HÜBNER, TERRY, *A.* 169, 27). Durch Behandeln von diazotiertem o-Toluidin mit schwefliger Säure (MÜLLER, *B.* 12, 1348). Durch Diazotierung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) und Erhitzen der 4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) mit Alkohol unter Druck (ASCHER, *A.* 161, 8; JENSSEN, *A.* 172, 235), neben 4-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1552) (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 247; REMSEN, DASHIELL, *Am.* 15, 105). Beim Eintragen von 4-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2082) in siedende $CuSO_4$-Lösung (BRACKETT, HAYES, *Am.* 9, 402; HOLLEMAN, *R.* 24, 207). Beim Kochen der Salze der N-[4-Methyl-3-sulfo-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure $CH_3 \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ (hergestellt durch Behandeln von diazotierter 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit Calciumdisulfitlösung und dann mit Zinkstaub) mit Alkalien oder Bariumhydroxyd (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 68708; *Frdl.* 3, 904).

Darstellung. Man behandelt Toluol mit konz. Schwefelsäure unter andauerndem Rühren bei höchstens 100°, bis alles Toluol verschwunden ist, läßt das Gemisch in kaltes Wasser fließen, stumpft mit Kreide ab, filtriert vom $CaSO_4$ ab, führt die Calciumsalze der Toluolsulfonsäuren mit Natriumcarbonat in die Natriumsalze über und dampft zur Trockne ein; das Gemisch der erhaltenen Natriumtoluolsulfonate enthält 40—50% o-Toluolsulfonsäure (FAHLBERG, LISTS Erben, D. R. P. 35211; *Frdl.* 1, 590). — Man läßt zu 400 kg Schwefelsäure (von 60° Bé) langsam, unter Rühren, einerseits 184 kg Toluol, anderseits 240 g rauchender Schwefelsäure (von 25% SO_3-Gehalt) bei 14—16° fließen und fügt, nachdem das Toluol verschwunden ist, allmählich 140 kg Wasser oder Eis hinzu, wobei die Temperatur nicht 20° übersteigen soll; die abgeschiedene p-Toluolsulfonsäure schleudert man ab, versetzt das Filtrat mit 5 kg Wasser, kühlt auf 10° ab, filtriert, gibt zum Filtrat nochmals 135—140 kg Wasser und kühlt 48 Stdn. lang auf —5° ab, wodurch sich o-Toluolsulfonsäure abscheidet; Ausbeute an o-Toluolsulfonsäure: ca. 35%, an p-Toluolsulfonsäure: 60—65% der Gesamtmenge der Sulfonsäuren (Fabriques de Thann et Mulhouse, D. R. P. 137935; *Frdl.* 7, 53; *C.* 1903 I, 108; vgl. LANGE, D. R. P. 57391; *Frdl.* 3, 905). Trennung der o- und p-Toluolsulfonsäure in Form ihrer Magnesium- und Zinksalze (die p-Salze sind viel schwerer löslich als die o-Salze): FAHLBERG, D. R. P. 103299, 103943; *C.* 1899 II, 503, 948. Zur Darstellung vgl. auch Darstellung des o-Toluolsulfochlorids, S. 86.

o-Toluolsulfonsäure krystallisiert in blättrigen zerfließlichen Krystallen, die $2H_2O$ enthalten (KLASON, WALLIN, *B.* 12, 1851). — Die wasserhaltige Säure bleibt bei 100° unverändert, bei längerem Erhitzen auf 140—150° lagert sie sich in die p-Säure um (GORDON, *P. Ch. S.* No. 56; *Chem. N.* 58, 22). o-Toluolsulfonsaures Alkali wird durch Oxydation mit neutraler Kaliumpermanganatlösung in Benzoesäure-o-sulfonsäure (Syst. No. 1585) übergeführt (BRACKETT, HAYES, *Am.* 9, 403; HOLLEMAN, *R.* 24, 207; vgl. auch FAHLBERG, LISTS Erben, D. R. P. 35717; *Frdl.* 1, 593). Beim Behandeln der Alkalisalze mit PCl_5 (WOLKOWA, Ж. 2, 172; *Z.* 1870, 326; HÜBNER, TERRY, *A.* 169, 29; JENSSEN, *A.* 172, 236) oder mit PCl_3 + Chlor unter mäßiger Erwärmung (FA., L. E., D. R. P. 35211; *Frdl.* 1, 591) wird o-Toluolsulfochlorid gebildet. Beim Erhitzen von o-Toluolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160—170° entsteht Toluol-disulfonsäure-(2.4) (S. 204) (KLASON, BERG, *B.* 13, 1171; vgl. BLOMSTRAND, HÅKANSSON, *B.* 5, 1085). Beim Schmelzen von o-Toluolsulfonsäure mit Kali entstehen o-Kresol und Salicylsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 1, 219; *Z.* 1869, 620; BARTH, *A.* 154, 360; WOLKOWA, Ж. 2, 173; *Z.* 1870, 326). Beim Verschmelzen mit KOH und PbO_2 bei 210—220° entstehen Benzoesäure und o-Kresol (GRAEBE, KRAFT, *B.* 39, 2509). Bei der Destillation von o-toluolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium wird o-Toluylsäurenitril (Bd. IX, S. 466) gebildet (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 246).

$NH_4C_7H_7O_3S$. Leicht lösliche Blätter (KLASON, WALLIN, *B.* 12, 1851). Monoklin (WEIBULL, *Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar* [2] 22 I [1886/7], Abhandl. IV, S. 40; *Z. Kr.* 15, 251; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 409). — $NaC_7H_7O_3S + H_2O$ (KL., WA.). Existiert

in zwei Modifikationen, von denen die eine, monoklin prismatisch, unterhalb 12°, die andere, rhombisch bipyramidal, oberhalb 25° entsteht (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 409). — $KC_7H_7O_3S + H_2O$. Tafeln (HÜBNER, TERRY, *A.* **169**, 29). Rhombisch bipyramidal (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 410). Ziemlich leicht löslich (KL., WA.). — $KC_7H_7O_3S + HF$. Krystalle, die an der Luft ziemlich beständig sind (WEINLAND, KAPPELLER, *A.* **315**, 366). Monoklin prismatisch (GOSSNER, *A.* **315**, 366; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 411). — $Cu(C_7H_7O_3S)_2 + 4H_2O$. Sechsseitige Blätter. Leicht löslich (KL., WA.). — $AgC_7H_7O_3S$. Schuppen. Schwer löslich in Wasser (KL., WA.). — $Mg(C_7H_7O_3S)_2 + 7H_2O$. Tafeln oder Nadeln. Monoklin prismatisch (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 412). Leicht löslich (KL., WA.). — $Ca(C_7H_7O_3S)_2$. Schwer lösliche blättrige Krystalle (KL., WA.). — $Ba(C_7H_7O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen. Löst sich in 26 Tln. Wasser von 12° (KL., WA.). 100 Tle. 94%igen Alkohols lösen bei Siedehitze 0,23 Tle. Salz (REMSEN, DASHIELL, *Am.* **15**, 108). — $Zn(C_7H_7O_3S)_2 + 7H_2O$. Leicht lösliche Prismen (KL., WA.). Monoklin (WEIB.). — $Zn(C_7H_7O_3S)_2 + 8H_2O$. Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin prismatisch (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 412). — $Cd(C_7H_7O_3S)_2 + 2H_2O$. Scheidet sich bei Zimmertemperatur aus (WEIB., *Z. Kr.* **15**, 253). Blätter. Monoklin prismatisch (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 411). Sehr leicht löslich (KL., WA.). — $Cd(C_7H_7O_3S)_2 + 8H_2O$. Scheidet sich in der Kälte aus (WEIB.). Monoklin prismatisch (Weib.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 253). — $Pb(C_7H_7O_3S)_2 + H_2O$. Nadeln. Oberhalb 10° beständig (WEIB.). In Wasser schwer löslich (KL., WA.). — $Pb(C_7H_7O_3S)_2 + 3H_2O$. Glänzende Tafeln. Unterhalb 10° beständig; rhombisch bipyramidal (WEIB.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 411). — $Pb(C_7H_7O_3S)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Verliert schon an der Luft Wasser; sehr löslich in Wasser und Alkohol (HÜBNER, TERRY, *A.* **169**, 28). — $Mn(C_7H_7O_3S)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht lösliche Tafeln (KL. WA.). — Salz des Guanylharnstoffs (Bd. III, S. 89) $C_2H_6ON_4 + C_7H_8O_3S$. *B.* Aus o-Toluolsulfochlorid und Harnstoff bei 100° (REMSEN, GARNER, *Am.* **25**, 186). Warzenförmige Aggregate (aus Wasser). F: 205°.

Funktionelle Derivate der o-Toluolsulfonsäure.

o-Toluolsulfonsäure-phenylester $C_{13}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Phenolnatrium in wäßr. Lösung mit o-Toluolsulfochlorid (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 91314; *Frdl.* **4**, 41). — F: 52°.

o-Toluolsulfonsäure-o-tolylester $C_{14}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von o-Toluolsulfochlorid auf in wäßr. Natronlauge gelöstes o-Kresol in der Wärme (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — Krystalle (aus Alkohol). F: 50—51°.

o-Toluolsulfonsäure-m-tolylester $C_{14}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von o-Toluolsulfochlorid auf in wäßr. Natronlauge gelöstes m-Kresol in der Wärme (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — Krystalle (aus Alkohol). F: 60°.

o-Toluolsulfonsäure-p-tolylester $C_{14}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von o-Toluolsulfochlorid auf in wäßr. Natronlauge gelöstes p-Kresol in der Wärme (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70—71°.

2-o-Toluolsulfonyloxy-benzaldehyd, [o-Toluolsulfonyl]-salicylaldehyd $C_{14}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Neben 2-o-Toluolsulfonyloxy-benzoesäure bei der Oxydation von o-Toluolsulfonsäure-o-tolylester mit MnO_2 + Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — F: 79—80°.

3-o-Toluolsulfonyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Neben 3-o-Toluolsulfonyloxy-benzoesäure bei der Oxydation von o-Toluolsulfonsäure-m-tolylester mit MnO_2 + Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — F: 65—66°.

4-o-Toluolsulfonyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Neben 4-o-Toluolsulfonyloxy-benzoesäure bei der Oxydation von o-Toluolsulfonsäure-p-tolylester mit MnO_2 + Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — F: 61—62°.

2-o-Toluolsulfonyloxy-benzoesäure, [o-Toluolsulfonyl]-salicylsäure $C_{14}H_{12}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von o-Toluolsulfonsäure-o-tolylester mit MnO_2 + Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *Frdl.* **8**, 155; *C.* **1905** II, 726). — F: 118—120°.

3-o-Toluolsulfonyloxy-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von o-Toluolsulfonsäure-m-tolylester mit MnO_2 + Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *Frdl.* **8**, 155; *C.* **1905** II, 726). — F: 144—146°.

4-o-Toluolsulfonyloxy-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von o-Toluolsulfonsäure-p-tolylester mit MnO_2 + Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — F: 168—170°.

o-Toluolsulfonsäure-chlorid, o-Toluolsulfochlorid $C_7H_7O_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von überschüssiger Chlorsulfonsäure auf Toluol unter Kühlung (KLASON, WALLIN, *B.* **12**, 1849; NOYES, *Am.* **8**, 176). Bei raschem Einleiten von Chlor in die wäßr. Suspension oder alkal. Lösung von o-Toluolsulfinsäure (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 124407; *C.* **1901** II, 961; ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 732). Aus o-toluolsulfonsaurem Magnesium und überschüssiger Chlorsulfonsäure bei 15—18° (Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 142116; *C.* **1903** II, 79). Aus o-toluolsulfonsaurem Alkali mit PCl_5 (HÜBNER, TERRY, *A.* **169**, 29; JENSSEN, *A.* **172**, 236). — *Darst.* Das durch Sulfurierung von Toluol erhaltene Gemisch von o- und p-toluolsulfonsaurem Natrium (vgl. S. 84) mischt man mit Phosphortrichlorid und leitet unter Rühren und Erhitzen auf eine Temperatur, die dicht unter dem Siedepunkt des $POCl_3$ liegt, Chlor darüber, destilliert nach beendigter Reaktion das $POCl_3$ ab und entfernt aus dem so erhaltenen Gemenge von o- und p-Toluolsulfonsäurechlorid das letztere durch Ausfrierenlassen (FAHLBERG, LISTS Erben, D. R. P. 35211; *Frdl.* **1**, 591). — Zu 350 Tln. (vgl. GILLIARD, MONNET & CARTIER, Patentanmeldung S. 12641 [1899]; *Frdl.* **6**, 1206; HEMPEL in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. II [Berlin-Wien 1915], S. 353) auf 0° abgekühlte Chlorsulfonsäure läßt man unter Rühren langsam 100 Tle. Toluol bei höchstens 5° fließen, rührt dann 12 Stdn. bei 5° um, gießt das Gemisch auf Eis und trennt die flüssig abgeschiedenen Chloride durch Dekantieren ab; nach 12-stdg. Kühlung auf —20° trennt man durch Absaugen das auskrystallisierte p-Toluolsulfochlorid von dem flüssigen o-Toluolsulfochlorid; Ausbeute ca. 60% der Theorie (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 98030; *Frdl.* **4**, 1261). — Das so erhaltene o-Toluolsulfochlorid enthält immer noch etwas von der isomeren p-Verbindung (vgl. ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 730). Isolierung von reinem o-Toluolsulfochlorid aus einem Gemisch mit p-Toluolsulfochlorid, welches durch Ausfrieren kein festes Chlorid mehr abscheidet, durch Abdestillieren eines Teiles des o-Chlorids im Vakuum, Abkühlen des Rückstandes, Trennung vom ausgeschiedenen p-Chlorid, nochmalige Destillation des flüssigen Anteils usw.: MAJERT & EBERS, D. R. P. 95338; *C.* **1898** I, 542.

Öl. Kp_{10}: 126°; D^{17}: 1,3443 (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 732). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Wasser o-Toluolsulfinsäure (TROEGER, VOIGTLÄNDER-TETZNER, *J. pr.* [2] **54**, 513). Gibt beim Erhitzen mit konz. wäßr. Na_2S-Lösung oder Behandeln mit alkoh. K_2S-Lösung o-Toluolthiosulfonsäure (S. 93) (TROEGER, GROTHE, *J. pr.* [2] **56**, 473, 474). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak entsteht o-Toluolsulfamid (WOLKOWA, Ж. **2**, 174; *Z.* **1870**, 327; HÜBNER, TERRY, *A.* **169**, 29; JENSSEN, *A.* **172**, 236). Läßt sich durch Behandlung mit Benzol und $AlCl_3$ in 2-Methyl-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 371) überführen (U., LE.).

o-Toluolsulfonsäure-bromid, o-Toluolsulfobromid $C_7H_7O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Br$. *B.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch von o-Toluolsulfinsäure (S. 8) und Wasser (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 732). — Krystalle. F: 13°. Kp_{10}: 137,5—138°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungmitteln. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entwickelt sich Brom.

o-Toluolsulfonsäure-amid, o-Toluolsulfamid $C_7H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von o-Toluolsulfinsäure in wäßr.-alkoh. Ammoniak bei 35—40° (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 122567; *C.* **1901** II, 447). Aus o-Toluolsulfochlorid bei der Einw. von wäßr. Ammoniak (WOLKOWA, Ж. **2**, 174; *Z.* **1870**, 327; HÜBNER, TERRY, *A.* **169**, 29; JENSSEN, *A.* **172**, 236) oder besser von trocknem NH_3 oder Ammoniumcarbonat oder Ammoniumdicarbonat in der Wärme (FAHLBERG, LISTS Erben, D. R. P. 35211; *Frdl.* **1**, 591). Beim Erwärmen von o-Toluolsulfobromid mit konz. Ammoniak und etwas Alkohol im Wasserbade (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 733). — *Darst.* Man behandelt rohes (p-Toluolsulfochlorid enthaltendes) o-Toluolsulfochlorid mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak unter Kühlen und Rühren unter geringem Druck, bis alles Chlorid verschwunden ist, und entfernt aus dem Rohamid das Chlorammonium durch wenig kaltes Wasser (HEMPEL in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. II [Berlin-Wien 1915], S. 355). — Das rohe o-Toluolsulfamid läßt sich von beigemengtem p-Toluolsulfamid (annähernd) durch fraktionierte Fällung aus alkal. Lösung mit Salzsäure trennen, wobei das o-Amid zuerst ausfällt (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 76881; *Frdl.* **3**, 902), ferner durch fraktionierte Krystallisation der Natriumsalze (das o-Salz ist schwerer löslich als das p-Salz) (Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 77435; *Frdl.* **4**, 1262). Trennung von p-Toluolsulfamid durch fraktionierte

Fällung aus alkal. Lösung mit Chlorammonium, wobei das o-Amid zuerst ausgeschieden wird: BORGE, GIVAUDAN, D. R. P. 154655; *C.* **1904** II, 1177. Gewinnung aus Gemischen mit überschüssigem p-Toluolsulfamid: Höchster Farbw., D. R. P. 133919; *C.* **1902** II, 834. — Zur Erhaltung reinen o-Toluolsulfamids löst man in siedendem Wasser, kühlt auf 70° ab und erhält die Lösung eine Zeitlang bei dieser Temperatur, wobei sich das o-Amid ausscheidet und heiß abfiltriert wird (NOYES, *Am.* **8**, 177), oder man krystallisiert das Amid aus Alkohol um (vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 133919; *C.* **1902** II, 834).

Oktaeder (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). Tetragonal bipyramidal (MÜGGE, *J.* **1879**, 756; WEIBULL, *Z. Kr.* **15**, 249; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 413). F: 153—154° (WOLKOWA, Ж. **2**, 174; *Z.* **1870**, 327), 155° (NOYES, *Am.* **8**, 177), 155—156° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 77435; *Frdl.* **4**, 1262), 161° (LORENZ, *A.* **172**, 188). 1 Tl. löst sich in 958 Tln. Wasser von 9° und in 28 Tln. Alkohol von 5° (KLASON, WALLIN, *B.* **12**, 1853). — Unterwirft man ein Alkalisalz des o-Toluolsulfamids der elektrolytischen Oxydation, so entsteht Benzoesäuresulfinid (Saccharin) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{CO}>NH$ (Syst. No. 4277) (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 85491; *Frdl.* **4**, 1263). Bei der Oxydation von o-Toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entsteht Benzoesäure-o-sulfamid $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$ (Syst. No. 1585); hält man das Oxydationsgemisch mit Säure neutral, so entsteht Saccharin; oxydiert man mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (unter Zusatz von etwas Salzsäure oder Einleiten von CO_2), so erhält man Benzoesäure-o-sulfonsäure und HNO_3 (FAHLBERG, LIST, *B.* **21**, 243, 244; vgl. FA., REMSEN, *B.* **12**, 469, 471; *Am.* **1**, 428, 433; FA., LISTS Erben, D. R. P. 35211; *Frdl.* **1**, 592). Bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkal. Lösung entsteht als Hauptprodukt Benzoesäure-o-sulfamid (NOYES). Beim Verschmelzen mit $KOH + PbO_2$ bei 220° entstehen o-Kresol, Salicylsäure und Benzoesäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2509).

o-Toluolsulfonsäure-methylamid $C_8H_{11}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. einer starken wäßr. Methylaminlösung auf o-Toluolsulfochlorid (REMSEN, CLARK, *Am.* **30**, 281). — Platten (aus Ligroin + Benzol). F: 74—75°. Leicht löslich in absol. Alkohol, Aceton, Chloroform, sehr wenig löslich in heißem Wasser und kaltem Ligroin, unlöslich in kaltem Benzol.

N-Benzoyl-o-toluolsulfamid, N-o-Toluolsulfonyl-benzamid $C_{14}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluolsulfonsäure-amid mit Benzoylchlorid (WOLKOWA, *Z.* **1870**, 579). — Tafeln oder flache Prismen (aus Äther). F: 110—112°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $KC_{14}H_{12}O_3NS + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{14}H_{12}O_3NS$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_{14}H_{12}O_3NS)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{14}H_{12}O_3NS)_2 + H_2O$. Flache Prismen.

o-Toluolsulfaminoessigsäure, o-Toluolsulfonylglycin $C_9H_{11}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.2'-Dimethyl-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 371) beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. o-Toluolsulfochlorid mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Glycin und 3 Mol.-Gew. Kalilauge (WALLIN, *Acta Universitatis Lundensis* **28** [1892], 2. Abt., Abhandl. III, S. 22). — Prismen und Nadeln. Schmilzt unter Verlust von Krystallwasser bei 130° (W.). 100 Tle. Wasser von 18° lösen 1,92 Tle. Säure (W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,82\times10^{-4}$ (LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 459). — $Cu(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 6H_2O$. Hellblaue Schuppen (W.). — $Ba(C_9H_{10}O_4NS)_2$. Nädelchen (W.).

o-Toluolsulfaminoessigsäure-amid $C_9H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (W.).

o-Toluolsulfonsäure-chloramid, N-Chlor-o-toluolsulfamid $C_7H_8O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NHCl$. *B.* Entsteht als Salz beim Auflösen von o-Toluolsulfonsäure-dichloramid in warmer $10^0/_0$iger Kali- oder Natronlauge (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 152). — $NaC_7H_7O_2NClS + 2H_2O$. Farblose Prismen. Explodiert, entwässert, bei 170—175°. — $KC_7H_7O_2NClS + H_2O$. Farblose Prismen. Explodiert, entwässert, bei ca. 145°.

o-Toluolsulfonsäure-dichloramid, N.N-Dichlor-o-toluolsulfamid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlorkalk und Essigsäure auf o-Toluolsulfamid (CH., *Soc.* **87**, 151). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 33°.

o-Toluolsulfonsäure-bromamid, N-Brom-o-toluolsulfamid $C_7H_8O_2NBrS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NHBr$. *B.* Entsteht als Salz beim Auflösen von o-Toluolsulfonsäure-dibromamid in warmer $20^0/_0$iger Kali- oder Natronlauge (CH., *Soc.* **87**, 165). — $NaC_7H_7O_2NBrS + H_2O$. Blaßgelbe Platten. Explodiert, entwässert, bei 135—140°. — $KC_7H_7O_2NBrS + H_2O$. Blaßgelbe sechsseitige Platten. Zersetzungspunkt des entwässerten Salzes: 130—135°.

o-Toluolsulfonsäure-dibromamid, N.N-Dibrom-o-toluolsulfamid $C_7H_7O_2NBr_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NBr_2$. *B.* Aus o-Toluolsulfamid und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 165).

— Orangefarbige Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 80°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

Di-o-toluolsulfonyl-amin, o.o-Ditoluolsulfimid $C_{14}H_{15}O_4NS_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des o-Toluolsulfamids mit o-Toluolsulfochlorid auf 180° (Höchster Farbw., D. R. P. 125390; *C.* **1901** II, 1185). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Sodalösung.

N-Nitroso-o-toluolsulfaminoessigsäure $C_9H_{10}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in eine äther. Suspension von o-Toluolsulfaminoessigsäure (WALLIN, *Acta Universitatis Lundensis* **28** [1892], 2. Abt., Abhandl. III, S. 23). — Nädelchen. F: 113°. — Wird von warmem Alkohol und siedendem Wasser zersetzt.

Substitutionsprodukte der o-Toluolsulfonsäure.

4-Fluor-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_3FS = CH_3 \cdot C_6H_3F \cdot SO_3H$. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) und Erhitzen der Diazoniumverbindung mit konz. Fluorwasserstoffsäure (DE ROODE, *Am.* **13**, 219). — $KC_7H_6O_3FS + 2H_2O$. Schuppen. — $Ba(C_7H_6O_3FS)_2 + H_2O$. Schüppchen.

Chlorid $C_7H_6O_2ClFS = CH_3 \cdot C_6H_3F \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Verreiben des Kaliumsalzes der 4-Fluor-toluol-sulfonsäure-(2) mit PCl_5 (DE ROODE, *Am.* **13**, 224). Aus 4-Fluor-toluol mit Chlorsulfonsäure unter Kühlung (HOLLEMAN, *R.* **25**, 332). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 145° bis 150° (H.).

Amid $C_7H_8O_2NFS = CH_3 \cdot C_6H_3F \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. wäßr. Ammoniak (DE ROODE, *Am.* **13**, 224) oder Ammoniumcarbonat (HOLLEMAN, *R.* **25**, 332). — Prismen (aus Alkohol). F: 155° (DE R.), 140° (H.). Leicht löslich in Alkohol (DE R.).

4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben etwas 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) beim Erhitzen von 4-Chlor-toluol mit ca. 3 Tln. 100%iger Schwefelsäure im Wasserbade (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 731, 733, 772, 775; vgl. VOGT, HENNINGER, *A.* **165**, 363; HÜBNER, MAJERT, *B.* **6**, 790; WY., *Soc.* **61**, 1078); Versuche zur Trennung der beiden Säuren durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze [zuerst krystallisiert das der 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)]: VOGT, HE., *A.* **165**, 363; WY., *Soc.* **61**, 1078; WY., BR., *Soc.* **73**, 759. 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) entsteht ferner durch Diazotierung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) und Zersetzung der Diazoniumverbindung mit Salzsäure (JENSSEN, *A.* **172**, 239; DE ROODE, *Am.* **13**, 221) oder mit salzsaurer Kupferchlorürlösung (WY., BR., *Soc.* **73**, 761). — Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) mit 20% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 150° entstehen 4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.5) und in überwiegender Menge 4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.6) (S. 206) (WY., BR., *Soc.* **73**, 767). — $NaC_7H_6O_3ClS + \frac{1}{2}H_2O$. Rechtwinklige Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich (WY., BR., *Soc.* **73**, 762). — $KC_7H_6O_3ClS$. Wasserfreie Nadeln (DE R., *Am.* **13**, 221; WY., BR., *Soc.* **73**, 761). Leicht löslich in Wasser (WY., BR.). — $Ba(C_7H_6O_3ClS)_2 + H_2O$. Schuppen oder prismatische Aggregate (J., *A.* **172**, 239; DE R., *Am.* **13**, 221; WY., BR., *Soc.* **73**, 761); erstere Form ist oberhalb, letztere unterhalb 50° beständig (WY., BR.). Löst sich in ca. 100 Tln. Wasser bei 15° (WY., BR.).

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) und PCl_5 (DE ROODE, *Am.* **13**, 225). — Platten. F: 24°; leicht löslich in Benzol, Äther und Petroläther (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 762).

Amid $C_7H_8O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit konz. wäßr. Ammoniak (DE ROODE, *Am.* **13**, 225). Durch Diazotierung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)-amid (Syst. No. 1923) in Gegenwart von Salzsäure und Eindampfen der salzsauren Flüssigkeit (HEFFTER, *A.* **221**, 209). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 145° (DE R.), 142° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 762).

3.4.5-Trichlor-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_3Cl_3S = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem 3.4.5-Trichlor-toluol enthaltenden Gemisch von chlorierten Toluolen, welches durch Chlorierung von Essigsäure-p-toluidid (Syst. No. 1687), Diazotierung der entstandenen chlorierten Toluidine und Behandlung mit salzsaurer CuCl-Lösung gewonnen wurde, durch Sulfurierung mit 10% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure (WYNNE, *Soc.* **61**, 1066, 1069). —

$NaC_7H_4O_3Cl_3S + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $KC_7H_4O_3Cl_3S$. Schuppen. — $Ba(C_7H_4O_3Cl_3S)_2 + H_2O$. Schuppen. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_4O_2Cl_4S = CH_3\cdot C_6HCl_3\cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Petroläther). F: 88° (WYNNE, *Soc.* **61**, 1070).

4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_3BrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Durch Lösen von 4-Brom-toluol in rauchender Schwefelsäure bei gelinder Wärme, neben 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(3); neutralisiert man mit Baryt, so krystallisieren zunächst schwer lösliche Tafeln des Salzes der 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2), später Nadeln oder Säulen des sehr leicht löslichen Salzes der 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) (HÜBNER, RETSCHY, HÄSSELBARTH, POST, *A.* **169**, 6, 15). 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) entsteht auch durch Diazotierung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) und Zersetzung der Diazoniumverbindung mit Bromwasserstoff (JENSSEN, *A.* **172**, 237). — Blätter. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser (HÜ., RE., HÄ., P.). — Wird von Chromsäuregemisch zu 4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(2) oxydiert (HÜ., WEISS, *A.* **169**, 26). Natriumamalgam erzeugt o-Toluolsulfonsäure (HÜ., TERRY, *A.* **169**, 27). — $NaC_7H_6O_3BrS + H_2O$. Vierseitige Säulen oder Blätter (HÜ., RE., HÄ., P.). — $KC_7H_6O_3BrS + H_2O$. Schuppen (aus Wasser) (DE ROODE, *Am.* **13**, 222). — $Cu(C_7H_6O_3BrS)_2 + 7H_2O$. Hellblaue Tafeln (HÜ., RE., HÄ., P.). — $Mg(C_7H_6O_3BrS)_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$(?). Nadeln (HÜ., RE., HÄ., P.). — $Ca(C_7H_6O_3BrS)_2 + 4H_2O$. Nadeln oder sechsseitige Tafeln (HÜ., RE., HÄ., P.). — $Sr(C_7H_6O_3BrS)_2 + H_2O$. Blätter (HÜ., RE., HÄ., P.). — $Ba(C_7H_6O_3BrS)_2 + H_2O$. Blätter (HÜ., RE., HÄ., P.). — $Pb(C_7H_6O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (HÜ., RE., HÄ., P.).

Chlorid $C_7H_6O_2ClBrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) oder deren Natriumsalz mit PCl_5 (HÜ., RE., HÄ., P., *A.* **169**, 21). — Tafeln (aus $CHCl_3$). F: ca. 35°.

Amid $C_7H_8O_2NBrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) mit Ammoniak (HÜ., RE., HÄ., P., *A.* **169**, 21). — Nadeln (aus Wasser). F: 166—167°.

6-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_3BrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) aus 2-Brom-toluol und konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure; man bindet die rohe Säure an Baryt; zunächst krystallisiert das Salz der 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) (MILLER, *Soc.* **61**, 1029). — Liefert bei der Elimination des Broms o-Toluolsulfonsäure. — $Ba(C_7H_6O_3BrS)_2 + H_2O$. Schuppen.

3 oder 5-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_3BrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Beim Lösen von m-Brom-toluol in rauchender Schwefelsäure (HÜBNER, GRETE, *B.* **6**, 801; **7**, 795; G., *A.* **177**, 233; vgl. WROBLEWSKI, *Z.* **1871**, 6; *B.* **7**, 1063; *A.* **168**, 166). — Liefert beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure (W.; G.). — $KC_7H_6O_3BrS$. Dünne Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (G.). — $Cu(C_7H_6O_3BrS)_2 + 4H_2O$. Blaßblaue Tafeln. Bräunt sich bei etwa 250° (G.). — $Mg(C_7H_6O_3BrS)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und hygroskopisch (G.). — $Ca(C_7H_6O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Sechsseitige Säulen oder Platten. Wird bei 170° wasserfrei (G.). — $Sr(C_7H_6O_3BrS)_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr hygroskopisch (G.). — $Ba(C_7H_6O_3BrS)_2 + H_2O$. Naphthalinartige Blättchen (aus Wasser). Ist sehr hygroskopisch; verliert das Wasser bei 200—220° (G.). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,528 Tle. Salz (WROBLEWSKI, *Z.* **1871**, 6; *A.* **168**, 16). — $Pb(C_7H_6O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Tafeln (G.).

3 oder 5 oder 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_3BrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Durch Bromierung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), Diazotierung der erhaltenen Bromaminosulfonsäure in absol. Alkohol und Erwärmen der Diazoverbindung mit absol. Alkohol (WECKWARTH, *A.* **172**, 196). — Zerfließliche Tafeln. Scheidet beim Erhitzen mit Silberoxyd AgBr ab (W.; vgl. PAGEL, *A.* **176**, 301). — $NaC_7H_6O_3BrS + \frac{1}{2}H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.). — $KC_7H_6O_3BrS + H_2O$. Tafeln (W.). — $Cu(C_7H_6O_3BrS)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Zeisiggrüne Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). — $Sr(C_7H_6O_3BrS)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (W.). — $Ba(C_7H_6O_3BrS)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser (W.). — $Pb(C_7H_6O_3BrS)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Säulen (W.). — $Pb(C_7H_6O_3BrS)_2 + 5H_2O$. Nadeln (W.).

Chlorid $C_7H_6O_2ClBrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 3 oder 5 oder 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) (s. o.) mit PCl_5 (W., *A.* **172**, 199). — Flüssig; erstarrt im Kältegemisch krystallinisch.

Amid $C_7H_8O_2NBrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) mit konz. wäßr. Ammoniak (W., *A.* **172**, 199). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 162—165°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Chloroform.

3.4- oder 4.5- oder 4.6-Dibrom-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_3Br_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Man nitriert 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) mit Salpetersäure (D: 1,5), reduziert die entstandene 4-Brom-x-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit $NH_3 + H_2S$ zur entsprechenden Aminosäure (Syst. No. 1923), diazotiert diese und zersetzt die Diazoverbindung durch Eindunsten mit Bromwasserstoffsäure (SCHÄFER, *A.* **174**, 365). — Die freie Säure ist ein Sirup. — $NaC_7H_5O_3Br_2S + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_7H_5O_3Br_2S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser.

4-Jod-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_3IS = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot SO_3H$. *B.* Neben 4-Jod-toluol-sulfonsäure-(3) bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 4-Jod-toluol in Chloroform mit einer Lösung der berechneten Menge SO_3 in Chloroform; man trennt die Säuren durch Überführung in die Bariumsalze; zuerst krystallisiert das der 4-Jod-toluol-sulfonsäure-(2) aus (GLASSNER, *B.* **8**, 561). Durch Diazotierung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) und Zersetzung der Diazoverbindung in absol. Alkohol mit konz. Jodwasserstoffsäure (DE ROODE, *Am.* **13**, 222). — $NaC_7H_6O_3IS + ^1/_2H_2O$. Wetzsteinähnliche, leicht lösliche Krystalle (G.). — $KC_7H_6O_3IS + H_2O$. Leicht lösliche Blättchen (G.). — $Cu(C_7H_6O_3IS)_2 + CuO + 6H_2O$. Hellblaue, leicht lösliche Blättchen (G.). — $Ca(C_7H_6O_3IS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (G.). — $Ba(C_7H_6O_3IS)_2 + H_2O$. Blätter. Wenig löslich in Wasser (G.).

Amid $C_7H_8O_2NIS = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Verreiben des entwässerten Kaliumsalzes der 4-Jod-toluol-sulfonsäure-(2) mit PCl_5 und Behandlung des entstandenen Chlorids mit konz. wäßr. Ammoniak (DE ROODE, *Am.* **13**, 226). — Nadeln (aus heißem Wasser oder Alkohol). F: 178—179° (GLASSNER, *B.* **8**, 561), 185—187° (DE R.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser (DE R.).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-toluol mit rauchender Schwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 8; JENSSEN, *A.* **172**, 230; HART, *Am.* **1**, 350); zur Kinetik dieser Reaktion vgl. MARTINSEN, *Ph. Ch.* **62**, 714. Neben 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4), durch Eintragen von Salpetersäure (D: 1,5) in das durch 12-stdg. Stehen gleicher Volumina Toluol und rauchender Schwefelsäure entstandene Gemisch von Toluolsulfonsäuren (SCHWANERT, *A.* **186**, 349). — *Darst.* Man trägt 4-Nitro-toluol in 2—3 Tle. rauchender Schwefelsäure von 22% Anhydridgehalt ein, erhitzt, bis eine Probe sich vollständig in Wasser löst, und gießt die abgekühlte Flüssigkeit in gesättigte NaCl-Lösung; nach dem Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) aus (WALTER, *Ch. I.* **10**, 309). — Krystallisiert aus Wasser mit $2H_2O$ (KASTLE, *Am.* **44** [1910], 485) in Säulen oder Tafeln. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 133,5°, die wasserfreie bei 130° (J.). 100 Tle. wäßr. Lösung enthalten bei 23° 67,71 Tle. wasserhaltige Säure (J.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (J.).

Bei der Oxydation des Calciumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in wäßr. Lösung mit Kaliumpermanganat (HART, *Am.* **1**, 350) oder besser des Kaliumsalzes mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (HEDRICK, *Am.* **9**, 411; KASTLE, *Am.* **11**, 411) bei 100° entsteht 4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1585). Bei der Reduktion der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Zinn + Salzsäure erhält man 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) (BRACKETT, HAYES, *Am.* **9**, 400). Zur Kinetik der Reduktion durch $SnCl_2$ + Salzsäure vgl. GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 436, 444. Bei der Einw. von Natronlauge auf 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in der Wärme erfolgt zuerst intensive Rotfärbung, dann Orangegelbfärbung; es entstehen je nach den Bedingungen (Konzentration, Temperatur, Zeit) neben farbloser 4.4'-Dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') (S. 220) (BENDER, *B.* **28**, 423; GREEN, WAHL, *B.* **30**, 3099) verschiedene gelbe Farbstoffe (Sonnengelb, Curcumin S, Naphthamingelb G usw.) (vgl. WALTER, *Ch. I.* **10**, 309; LEONHARDT & Co., D. R. P. 38735; *Frdl.* **1**, 510; KALLE & Co., D. R. P. 79241; *Frdl.* **3**, 809; O. FISCHER, HEPP, *B.* **26**, 2233; **28**, 2281; BENDER, *B.* **28**, 422; GREEN, *Soc.* **85**, 1424; GREEN, CROSLAND, *Soc.* **89**, 1602, 1604, 1610; GREEN, BADDILE, *Soc.* **93**, 1722). Läßt man auf 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) Alkalilauge bei Gegenwart genügender Mengen Natriumhypochlorit einwirken, so unterbleibt die Bildung der gelben Farbstoffe vollständig; man erhält bei Anwendung eines großen Überschusses an Natronlauge und niedrigerer Temperatur (40—70°) 4.4'-Dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') (RIS, SIMON, *B.* **30**, 2619; GEIGY & Co., D. R. P. 98760; *C.* **1898** II, 952; GREEN, WAHL, *B.* **30**, 3098), bei Anwendung von weniger Natronlauge, höherer Temperatur (50—80°) und überschüssigem Natriumhypochlorit 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') (S. 222) (GREEN, WAHL, *B.* **30**, 3100; LEVINSTEIN, D. R. P. 106961; *C.* **1900** I, 1085; The Clayton Aniline Co., D. R. P. 113514; *C.* **1900** II, 703; vgl. auch GREEN,

Soc. **85**, 1430). Behandelt man den gelben Farbstoff, welcher durch Einw. von Natronlauge (17° Bé) auf das Natriumsalz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) bei 80° gewonnen wird, in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln, z. B. Chromsäure, so erhält man neue gelbe bis grünstichig gelbe Farbstoffe (Mikadogoldgelb usw.) (LEO. & Co., D. R. P. 96107; *C.* **1898** I, 1254; vgl. GREEN, *Soc.* **85**, 1425; GR., CR., *Soc.* **89**, 1605; vgl. auch LEO. & Co., D. R. P. 42466; *Frdl.* **2**, 354). 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge erst 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2153) und dann 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (NEALE, *A.* **203**, 80, 82); wendet man überschüssige Lauge an und kocht von Anfang an stark, so entsteht 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 1924) (BENDER, SCHULTZ, *B.* **19**, 3235; LEO. & Co., D. R. P. 40575; *Frdl.* **1**, 512). Bei gemäßigter Reduktion der durch Einw. von Alkali auf 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) gewonnenen gelben Farbstoffe in alkal. Lösung, z. B. mit Eisenvitriol + Natronlauge, erhält man orangegelbe bis braune Farbstoffe (Mikadoorange, Mikadobraun usw.) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **26**, 2234; LEO. & Co., D. R. P. 96929; *C.* **1898** II, 320; CASSELLA & Co., D. R. P. 75369; *Frdl.* **3**, 810; vgl. auch GR., CR., *Soc.* **89**, 1602, 1612). Ähnliche Farbstoffe entstehen bei der Behandlung von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Alkalilauge in der Wärme in Gegenwart von oxydablen Verbindungen wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin usw. (LEO. & Co., D. R. P. 46252, 48528; *Frdl.* **2**, 373, 374). Bei energischer Reduktion der aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Alkalien erhaltenen gelben Farbstoffe durch Zinkstaub in alkal. Lösung (LEO. & Co., D. R. P. 38735; *Frdl.* **1**, 510) oder mit Zinn bezw. Zinnchlorür und Salzsäure (LEO. & Co., D. R. P. 38735; *Frdl.* **1**, 510; FI., HEPP, *B.* **26**, 2234) wird 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') gebildet. Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in alkal. Lösung entsteht 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (LÖB, *Z. El. Ch.* **5**, 460). Bei elektrolytischer Reduktion des durch Kochen von 10 Tln. des Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in wäßr. Lösung mit 1 Tl. KOH erhaltenen Farbstoffs („Sonnengelb") in alkal. Lösung entsteht zuerst die Verbindung $(C_{14}H_{10}O_6N_2S_2)_x$ (s. u.) und dann 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3'); bei der elektrolytischen Reduktion von Sonnengelb in stark salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Zinnchlorür entstehen 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 416). Beim Einleiten von H_2S in die ammoniakalische Lösung der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) wird 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) gebildet (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, **11**; JENSSEN, *A.* **172**, 233). Beim Erhitzen von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Schwefel und Alkalien oder mit Schwefel und rauchender Schwefelsäure wird 4-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928) gebildet (GEIGY & Co., D. R. P. 86874; *Frdl.* **4**, 137).

Darstellung von Farbstoffen (Direktbraun R, Chicagoorange G usw.) durch Kondensation der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Diaminen, z. B. p-Phenylendiamin, Benzidin, bei Gegenwart von Alkali: GEIGY & Co., D. R. P. 59290, 75326; *Frdl.* **3**, 811, 812. Die Farbstoffe, die durch Kondensation mit p-Phenylendiamin oder 2.5-Diamino-toluol durch Einw. starker Natronlauge entstehen, lassen sich zu Diazoniumverbindungen diazotieren, welche durch Kombination mit Aminen oder Phenolen gelb- und rotbraune Diazofarbstoffe der Stilbenreihe geben (GEI. & Co., D. R. P. 117729; *C.* **1901** I, 486). Kondensation von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Dehydrothiotoluidinsulfonsäure (Syst. No. 4390) oder analogen Verbindungen in Gegenwart von verd. Natronlauge zu gelben Farbstoffen: LEONHARDT & Co., D. R. P. 99575; *C.* **1899** I, 159; vgl. GREEN, *Soc.* **85**, 1425. Reduktion dieser Farbstoffe zu orangefärbenden Produkten durch oxydable Verbindungen (z. B. Glykose) in alkal. Lösung: LEO. & Co., D. R. P. 100421; *C.* **1899** I, 656. Über Farbstoffe aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 9, 11, 14, 205, 206, 207.

$NH_4C_7H_6O_5NS$. Prismen (HAUSSER, *Bl.* [3] **3**, 798). — $NaC_7H_6O_5NS + 2H_2O$. Prismen (HAU.). — $KC_7H_6O_5NS$. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 2,62 Tle. trockenes Salz (NOYES, *Am.* **8**, 169). — $Ca(C_7H_6O_5NS)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (SCHWANERT, *A.* **186**, 351). — $Ca(C_7H_6O_5NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln (HART, REMSEN, *B.* **10**, 1048; vgl. HART, *Am.* **1**, 349). — $Ca(C_7H_6O_5NS)_2 + 6H_2O$. Prismen (HART, R.; vgl. HART). — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2 + 3H_2O$. Krystallbüschel oder Tafeln (JAWORSKI, *Z.* **1865**, 222; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 9). 100 Tle. Wasser lösen bei 18,5° 3,34 Tle. wasserfreies Salz (B., K.). — $Ce(C_7H_6O_5NS)_3 + 5H_2O$. Gelbliche Platten (MORGAN, CAHEN, *C.* **1907** I, 1790). — $Pb(C_7H_6O_5NS)_2 + 2H_2O$ (SCH., *A.* **186**, 352). — $Pb(C_7H_6O_5NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser von 19° lösen 15,3 Tle. wasserfreies Salz (B., K.).

Verbindung $(C_{14}H_{10}O_6N_2S_2)_x$ („Azostilbendisulfonsäure"). *B.* Bei der Reduktion des durch Eintragen von 1 Tl. des Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in 5 Tle. auf 80° erhitzte Natronlauge von 17° Bé erhaltenen gelben Produktes mit Eisenoxydul in alkal. Lösung (LEONHARDT & Co., D. R. P. 96929; *C.* **1898** II, 320; vgl. GREEN, *Soc.* **85**, 1425; GREEN, CROSLAND, *Soc.* **89**, 1602, 1612). Aus dem Farbstoff, welcher durch Kochen von 10 Tln. des Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in wäßr. Lösung mit 1 Tl. KOH entsteht (Sonnengelb), oder aus 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') (S. 222) durch elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.*

9, 416). — $(Na_2C_{14}H_8O_6N_2S_2)_x$. Rotbraunes Krystallpulver mit grünlichem Metallglanz. Ziemlich schwer löslich (E., K.). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit tiefer Orangefärbung (L. & Co.). Krystalle (aus heißem verd. Alkohol) (L. & Co.). Färbt ungebeizte Baumwolle rotorange an (L. & Co.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rein grünstichigblauer Farbe (L. & Co.). — $(BaC_{14}H_8O_6N_2S_2)_x$. Dunkelrotes krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser (E., K.).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-phenylester $C_{13}H_{11}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid und Natriumphenolat (GREEN, MARSDEN, SCHOLEFIELD, *Soc.* **85**, 1432). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64°. Gibt in Alkohol mit Alkalien eine orangegelbe Lösung, die sich grünlichblau und blau färbt. — Gibt bei der Oxydation mit Luft oder NaClO in alkal. Lösung zwei stereoisomere 4.4′-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2′)-diphenylester (S. 223).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_{10}O_7N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Nitrieren des o-Toluolsulfonsäure-phenylesters (S. 85) (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 91314; *Frdl.* **4**, 41). — F: 195°.

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_7H_6O_4NClS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-toluol mit 2 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 89997; *Frdl.* **4**, 39). Aus dem Kaliumsalz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit PCl_5 (JENSSEN, *A.* **172**, 232). Beim Eintragen des Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in Chlorsulfonsäure unterhalb 45° (GREEN, MARSDEN, SCHOLEFIELD, *Soc.* **85**, 1432). — *Darst.* Man erhitzt 50 g 4-Nitro-toluol mit 150 g Chlorsulfonsäure erst auf 70—80° und schließlich auf 120° (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 736). — Tafeln (aus Äther) (J.), Prismen (aus Äther + Petroläther) (U., L.). F: 43—44,5° (J.). Kp_{10}: 183—185° (U., L.). — Gibt mit Benzol allein (NORRIS, *Am.* **24**, 475) oder verdünnt mit CS_2 (U., L.) bei Gegenwart von $AlCl_3$ 5-Nitro-2-methyl-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 373).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-amid $C_7H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit konz. wäßr. Ammoniak (JENSSEN, *A.* **172**, 233; NOYES, *Am.* **8**, 168). — Nadeln (aus Wasser). F: 186° (J.), 186—187° (N.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther (J.). — Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zum Sulfinid $O_2N \cdot C_6H_3 <^{SO_2}_{CO}> NH$ (Syst. No. 4277) oxydiert (N.). Beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein gelber bis braungelber Schwefelfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 143455; *C.* **1903 II**, 405).

N-Benzoyl-[4-nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-amid] $C_{14}H_{12}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-amid und Benzoylchlorid bei 145—150° (WOLKOWA, Ж. **3**, 243; *Z.* **1871**, 422). — Prismen (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem, sehr wenig in Äther oder kochendem Wasser. Zerlegt kohlensaure Salze. — $KC_{14}H_{11}O_5N_2S$. Nadeln (aus Alkohol). — $AgC_{14}H_{11}O_5N_2S$. Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_{14}H_{11}O_5N_2S)_2 + 2H_2O$. Warzen. — $Ba(C_{14}H_{11}O_5N_2S)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

N-[4-Nitro-toluol-sulfonyl-(2)]-benzamidin $C_{14}H_{13}O_4N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[α-Chlor-benzal]-[4-nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-amid] (s. u.) und Ammoniumcarbonat (WOLKOWA, Ж. **4**, 42; *B.* **5**, 142). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 122—123°. Fast unlöslich in Wasser.

N-[α-Chlor-benzal]-[4-nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-amid] $C_{14}H_{11}O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-[4-nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-amid] und PCl_5 auf dem Wasserbade (WOLKOWA, Ж. **4**, 42; *B.* **5**, 141). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 125°.

[4-Nitro-toluol-sulfonyl-(2)]-aminoessigsäure, [4-Nitro-toluol-sulfonyl-(2)]-glycin $C_9H_{10}O_6N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von Glykokoll in Natronlauge mit der äther. Lösung von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (SIEGFRIED, *H.* **43**, 68; vgl. WALLIN, *Acta Universitatis Lundensis* **28** [1892], 2. Abt., Abhandl. III, S. 24). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 178° (W.), 180° (korr.) (S.). Löslich in 742 Tln. Wasser von 12°; löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Benzol (S.). — $Ba(C_9H_9O_6N_2S)_2$. Prismen (S.).

α-{[4-Nitro-toluol-sulfonyl-(2)]-amino}-propionsäure, [4-Nitro-toluol-sulfonyl-(2)]-alanin $C_{10}H_{12}O_6N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Inaktive Form. *B.* Beim Schütteln der alkal. Lösung von dl-Alanin (Bd. IV, S. 387) mit der äther. Lösung von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (SIEGFRIED, *H.* **43**, 70). — Nadeln (aus Wasser). F: 96°. Schwer löslich in kaltem Benzol, löslich in Alkohol; löslich in 690 Tln. Wasser von 12°. — $Ba(C_{10}H_{11}O_6N_2S)_2$. Prismen (aus Wasser).

α-{[4-Nitro-toluol-sulfonyl-(2)]-amino}-glutarsäure, [4-Nitro-toluol-sulfonyl-(2)]-glutaminsäure $C_{12}H_{14}O_8N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.*

Beim Schütteln der alkal. Lösung von d-Glutaminsäure (Bd. IV, S. 488) mit der äther. Lösung von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (SIEGFRIED, *H.* **43**, 70). — Nadeln. F: 160—161° (korr.). Löslich in 102 Tln. Wasser von 12°; löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol. — $BaC_{12}H_{12}O_8N_2S$. Prismen (aus Wasser).

6(?)-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Lösen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) in stark gekühlter rauchender Salpetersäure und Kochen der entstandenen Diazoverbindung $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) \langle {N_2 \atop SO_3}$ (Syst. No. 2202) mit absol. Alkohol unter einem Überdruck von 250 mm Quecksilber (PAGEL, *A.* **176**, 304). — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

5-Chlor-4-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_5NClS = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Man versetzt bei 0° 300 Tle. rauchende Schwefelsäure (23% SO_3 enthaltend) mit 100 Tln. m-Chlor-toluol, erwärmt auf 50°, bis eine Probe sich klar in Wasser löst, kühlt auf 20—25° ab und fügt ein Gemisch aus 75,4 Tln. Salpetersäure (D: 1,442) und dem gleichen Gewicht konz. Schwefelsäure hinzu, gießt nach 24 Stunden in Eiswasser, neutralisiert die Lösung mit $BaCO_3$ und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein (SCHRAUBE, ROMIG, *B.* **26**, 579). — Durch Reduktion des Bariumsalzes in siedender wäßr. Lösung mit Zinkstaub und Kochen der entstandenen Aminosulfonsäure mit Schwefelsäure erhält man 3-Chlor-4-amino-toluol. — $Ba(C_7H_5O_5NClS)_2 + 2H_2O$. Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Brom-3 oder 5 oder 6-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_5NBrS = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen der 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) in warme rauchende Salpetersäure (HÜBNER, HÄSSELBARTH, *A.* **169**, 22). — Zerfließliche Blätter (aus Äther). — $Cu(C_7H_5O_5NBrS)_2 + 6H_2O$. Hellgrüne vierseitige Säulen. — $AgC_7H_5O_5NBrS$. Schuppen. — $Sr(C_7H_5O_5NBrS)_2 + 7H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). — $Ba(C_7H_5O_5NBrS)_2 + 2H_2O$. Warzenförmig vereinigte Nadeln. — $Pb(C_7H_5O_5NBrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther).

3 oder 5 oder 6-Brom-x-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_5NBrS = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf die durch Bromierung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) und Ersatz von NH_2 durch H in der entstandenen Bromaminotoluolsulfonsäure gewonnene Bromtoluolsulfonsäure (S. 89) (WECKWARTH, *A.* **172**, 200). — $NaC_7H_5O_5NBrS$. Körner (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_7H_5O_5NBrS)_2 + H_2O$. Säulen (aus Alkohol). — $Ba(C_7H_5O_5NBrS)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4.x-Dibrom-x-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_5NBr_2S = CH_3 \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Neben 4-Brom-benzoesäure-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 1585) und 4-Nitro-toluol-disulfonsäure-(2.6) (S. 207), beim Kochen von 4-Brom-toluol-disulfonsäure-(2.6) (S. 206) (vgl. WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 771) mit höchst konzentrierter Salpetersäure (KORNATZKI, *A.* **221**, 195, 197). — $KC_7H_4O_5NBr_2S + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — $Ba(C_7H_4O_5NBr_2S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Glänzende dünne Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (K.).

4.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_7N_2S = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. OEHLER, D. R. P. 51662; *Frdl.* **2**, 369. — *B.* Beim Kochen der o-Toluolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure (SCHWANERT, *A.* **186**, 348). Beim Kochen von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Salpetersäure (SCH., *A.* **186**, 352). — $Ba(C_7H_5O_7N_2S)_2 + 4H_2O$. Krümelig-körnig. In Wasser sehr leicht löslich (SCH.).

4-Azido-toluol-sulfonsäure-(2), 4-Triazo-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_3N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(N_3) \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) bei 24-stdg. Stehen von 4-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2082) mit einer stark verdünnten Lösung von 4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) (LIMPRICHT, NEUMANN, *B.* **21**, 3416). — Zerfließliche Nadeln. — $Ba(C_7H_6O_3N_3S)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

o-Toluolthiosulfonsäure und Derivate.

o-Toluolthiosulfonsäure $C_7H_8O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SH$. *B.* Aus o-Toluolsulfochlorid (S. 86) und konz. wäßr. Na_2S-Lösung in der Wärme (TROEGER, GROTHE, *J. pr.* [2] **56**, 473) oder alkoholischer K_2S-Lösung (T., G.; T., VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 382). Durch Er-

hitzen von o-toluolsulfinsaurem Natrium (S. 8) in konz. wäßr. Lösung mit frisch gefälltem Schwefel (T., V.). — Nur in Form von Salzen bekannt. — Das Kaliumsalz liefert mit S_2Cl_2 in CCl_4 Di-o-toluolsulfonyl-tetrasulfid (s. u.), mit SCl_2 Di-o-toluolsulfonyl-trisulfid (s. u.) (T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 128, 132). — $NaC_7H_7O_2S_2$. Schmutziggraues Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (T., G.). — $KC_7H_7O_2S_2$. Weiße Krystalle (T., G.).

o-Toluolthiosulfonsäure-o-tolylester $C_{14}H_{14}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 372 aufgeführte o.o-Ditolyldisulfoxyd diese Konstitution [1]).

o-Toluolthiosulfonsäure-[α-carbäthoxy-acetonyl]-ester („o-Tolylthiosulfonacetessigester") $C_{13}H_{16}O_5S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 372 aufgeführte [α-Carbäthoxy-acetonyl]-o-tolyl-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

Di-o-toluolsulfonyl-sulfid $C_{14}H_{14}O_4S_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2S$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium (S. 8) und SCl_2 in CCl_4 (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 125). — Prismen (aus Eisessig). F: 138—139°. Löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Di-o-toluolsulfonyl-trisulfid $C_{14}H_{14}O_4S_5 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2S_3$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und S_2Cl_2; ferner aus o-toluolthiosulfonsaurem Kalium (s. o.) und SCl_2 (T., H., *J. pr.* [2] **60**, 120, 132). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 124—125°.

Di-o-toluolsulfonyl-tetrasulfid $C_{14}H_{14}O_4S_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2S_4$. *B.* Aus o-toluolthiosulfonsaurem Kalium und S_2Cl_2 in CCl_4 (T., H., *J. pr.* [2] **60**, 128). — Dickes Öl.

2. ***1-Methyl-benzol-sulfonsäure-(3), Toluol-sulfonsäure-(3), m-Toluolsulfonsäure*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben den Hauptprodukten o- und p-Toluolsulfonsäure bei der Sulfurierung des Toluols mit konz. Schwefelsäure (KLASON, *B.* **17** Ref., 283; **19**, 2889; vgl. HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44** [1911], 2504, 2515). Bei der Reduktion von 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) (NEVILE, WINTHER, *Soc.* **37**, 631; *B.* **13**, 1947). Aus 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) durch Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zink und Natronlauge (HÜBNER, MÜLLER, *A.* **169**, 47; PAGEL, *A.* **176**, 297; NEV., WI., *Soc.* **37**, 628; *B.* **13**, 1943; NOYES, WALKER, *Am.* **8**, 187; vgl. GRIFFIN, *Am.* **19**, 198). Beim Behandeln von diazotiertem m-Toluidin mit SO_2 (MÜLLER, *B.* **12**, 1348; vgl. GR., *Am.* **19**, 177). Neben 4-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1552) (METCALF, *Am.* **15**, 308) durch Kochen von diazotierter 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Alkohol unter Druck (v. PECHMANN, *A.* **173**, 202; KL., *B.* **19**, 2887; WALLIN, *B.* **19**, 2952; vgl. METCALF, GR., *Am.* **19**, 180, 189). Beim Kochen von diazotierter 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Alkohol unter Druck (NEV., WI., *Soc.* **37**, 628; *B.* **13**, 1943). — *Darst.* Man zersetzt 4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2203) mit warmem Äthylalkohol bei Gegenwart von Zinkstaub, dampft die filtrierte Flüssigkeit zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit PCl_3, führt das entstandene Chlorid durch konz. Ammoniak in Amid über und verseift dieses mit Salzsäure bei 140° (GR., *Am.* **19**, 173, 175, 189). — Die freie Säure konnte nicht krystallisiert erhalten werden (GR., *Am.* **19**, 191). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° als Hauptprodukt Toluol-disulfonsäure-(2.5) (S. 205) (KL., *B.* **19**, 2888; **20**, 352) und in geringerer Menge Toluol-disulfonsäure-(3.5) (S. 207) (KL., *B.* **19**, 2889; vgl. WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 738).

Salze: GRIFFIN, *Am.* **19**, 191. $NaC_7H_7O_3S + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_7H_7O_3S + {}^1/_2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol. — $Cu(C_7H_7O_3S)_2 + xH_2O$. Blaue Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem, schwer in absol. Alkohol. — $AgC_7H_7O_3S$. Rechtwinklige, gut spaltbare Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Mg(C_7H_7O_3S)_2 + 10H_2O$. Leicht verwitternde Prismen. Schwer löslich in Alkohol. — $Ca(C_7H_7O_3S)_2 + 2H_2O$. Tafeln. Leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser. — $Ba(C_7H_7O_3S)_2 + H_2O$. Rechtwinklige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $Zn(C_7H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb(C_7H_7O_3S)_2 + H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — $Mn(C_7H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

m-Toluolsulfonsäure-chlorid, m-Toluolsulfochlorid $C_7H_7O_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Verreiben von m-toluolsulfonsaurem Kalium mit PCl_5 (GRIFFIN, *Am.* **19**, 190; vgl. HÜBNER, MÜLLER, *A.* **169**, 50). — Flüssigkeit. Erstarrt nicht in Kältemischung (GR.). — Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt (GR.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure Thio-m-kresol (Bd. VI, S. 388) (H., M.).

m-Toluolsulfonsäure-amid, m-Toluolsulfamid $C_7H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von m-Toluolsulfochlorid mit konz. wäßr. Ammoniak (GRIFFIN, *Am.* **19**,

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

174; vgl. HÜBNER, MÜLLER, *A*. **169**, 47). — Tafeln oder farnartige Aggregate (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (WEIBULL, *Z. Kr.* **15**, 245; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 416). F: 108° (GR.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Wasser von 70°, sehr leicht in Alkohol (GR.). — Wird von Dichromat + Schwefelsäure zu Benzoesäure-m-sulfamid oxydiert (GR.).

4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B*. Neben der als Hauptprodukt entstehenden 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen von 4-Chlor-toluol mit ca. 3 Tln. 100%iger Schwefelsäure im Wasserbade (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 731, 733, 772, 775; vgl. VOGT, HENNINGER, *A*. **165**, 363). Aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923) durch Diazotieren und Erhitzen mit salzsaurer Kupferchlorürlösung zum Sieden (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 759). — Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit 20% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 150° entstehen 4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.5) (S. 206) und in überwiegender Menge 4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.5) (S. 208) (W., BR., *Soc.* **73**, 766). — Salze: W., BR., *Soc.* **73**, 759. $NaC_7H_6O_3ClS + H_2O$. Nadeln. — $KC_7H_6O_3ClS + H_2O$. Tafeln oder Nadeln. — $Ba(C_7H_6O_3ClS)_2 + H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_7H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Rechtwinklige Prismen. Verliert an der Luft 1 H_2O; löst sich in ca. 10 Tln. Wasser bei 15°.

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$. Tafeln (aus Petroläther). F: 56°; leicht löslich in Benzol und Äther (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 760).

Amid $C_7H_8O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 156° (W., BR., *Soc.* **73**, 760).

6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B*. Aus 2-Chlor-toluol und rauchender (HÜBNER, MAJERT, *B*. **6**, 790, 1672) oder 100%iger (WYNNE, *Soc.* **61**, 1073) Schwefelsäure. Aus diazotierter 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Kupferchlorürlösung (WYNNE, *Soc.* **61**, 1040). — Liefert bei der Nitrierung viel 6-Chlor-4-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) und wenig 6-Chlor-5-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58). — Salze: H., M., *B*. **6**, 791; W., *Soc.* **61**, 1073. $NH_4C_7H_6O_3ClS + x H_2O$. Nadeln (H., M.). — $NaC_7H_6O_3ClS + \frac{1}{2}H_2O$. Dünne gestreifte Tafeln (H., M.; W.). — $KC_7H_6O_3ClS + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln (H., M.; W.). — $Cu(C_7H_6O_3ClS)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blaue Krystalle (H., M.). — $Ca(C_7H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$ (H., M.). — $Ba(C_7H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Blättchen (H., M.), Prismen; wenig löslich in heißem Wasser (W.). — $Pb(C_7H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (H., M.).

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Petroläther). F: 60—65°; leicht löslich in Petroläther und Benzol (WYNNE, *Soc.* **61**, 1040, 1074).

Bromid $C_7H_6O_2ClBrS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Br$. Prismen (aus Benzol). F: 67,5° (W., *Soc.* **61**, 1041).

Amid $C_7H_8O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 128° (W., *Soc.* **61**, 1041, 1074).

4.6-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_3Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B*. Aus 2.4-Dichlor-toluol und rauchender Schwefelsäure (SEELIG, *A*. **237**, 159, 166; WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58; COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1129). — $NaC_7H_5O_3Cl_2S + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (S.). — $Ca(C_7H_5O_3Cl_2S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (S.) — $Ba(C_7H_5O_3Cl_2S)_2 + 2H_2O$ (S.). — $Ba(C_7H_5O_3Cl_2S)_2 + 4H_2O$. Nadeln (S.).

Chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Längliche Blättchen (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58), Prismen (aus Petroläther) (COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1130). F: 71° (W., G.; C., D.).

Amid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 177° (W., G.), 176° (C., D.).

5.6-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_3Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B*. Aus 2.3-Dichlor-toluol und rauchender Schwefelsäure neben einer isomeren Säure (S. 115); man trennt die Säuren in Form ihrer Bariumsalze (das Bariumsalz der 5.6-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3) ist leichter löslich) (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58; vgl. indessen COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1129). Aus der (nicht näher beschriebenen) 6-Chlor-5-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) durch Austausch von NO_2 gegen Cl (W., G.).

Chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Prismen. F: 85° (W., G.).

Amid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 183° (W., G.).

4-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_3BrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Neben 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 89) beim Lösen von 4-Brom-toluol in rauchender Schwefelsäure bei gelinder Wärme (HÜBNER, POST, RETSCHY, *A.* **169**, 6, 7). Durch Zersetzung von diazotierter 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Bromwasserstoffsäure (v. PECHMANN, *A.* **173**, 207; NEVILE, WINTHER, *Soc.* **37**, 631; *B.* **13**, 1947). — Blätter mit 1 H_2O. Verliert bei 100°, aber nicht über Schwefelsäure das Krystallwasser (v. PE.). F: 105—110° (v. PE.). — Wird von Chromsäuregemisch zu 4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3) oxydiert (HÜ., HÄSSELBARTH, *A.* **169**, 12). — $Sr(C_7H_6O_3BrS)_2 + 7H_2O$ (HÜ., PO., R.). — $Ba(C_7H_6O_3BrS)_2 + 7H_2O$. Nadeln (HÜ., PO., R.; v. PE.). — $Pb(C_7H_6O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (HÜ., PO., R.; v. PE.).

Chlorid $C_7H_6O_2ClBrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) mit PCl_5 (v. PECHMANN, *A.* **173**, 208). — Krystalle (aus Äther). F: 61° (v. P.), 61—62° (NEVILE, WINTHER, *Soc.* **37**, 631; *B.* **13**, 1947).

Amid $C_7H_8O_2NBrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) und Versetzen des Produktes mit Ammoniumcarbonat und konz. wäßr. Ammoniak (HÜBNER, POST, RETSCHY, *A.* **169**, 9). — Nadeln (aus Wasser). F: 151—152° (H., P., R.), 151,5—152,3° (NEVILE, WINTHER, *Soc.* **37**, 631; *B.* **13**, 1947).

5-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_3BrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 5-Brom-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1944) oder diazotierter 5-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (v. PECHMANN, *A.* **173**, 212; N., W., *B.* **13**, 1948) durch Erhitzen mit Alkohol unter Druck. — Leicht lösliche Krystallmasse. Liefert beim Erhitzen mit Kali auf 280—300° Orcin (N., W., *B.* **15**, 2990). — $KC_7H_6O_3BrS$. Prismen (v. P.). — $Ba(C_7H_6O_3BrS)_2 + 7H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (v. P.). — $Pb(C_7H_6O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (v. P.).

Chlorid $C_7H_6O_2ClBrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Äther). F: 53° (v. P., *A.* **173**, 213), 52° (N., W., *B.* **13**, 1944).

Amid $C_7H_8O_2NBrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 134° (v. P., *A.* **173**, 213), 138—139° (N., W., *B.* **13**, 1944). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (v. P.).

6-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_3BrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Aus o-Brom-toluol und rauchender Schwefelsäure (HÜBNER, RETSCHY, MÜLLER, POST, *A.* **169**, 34). Aus diazotierter 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Bromwasserstoffsäure (PAGEL, *A.* **176**, 294; NEVILE, WINTHER, *Soc.* **37**, 628; *B.* **13**, 1943) oder mit bromwasserstoffsaurer Kupferbromürlösung (WYNNE, *Soc.* **61**, 1041). — Sehr leicht lösliche Blättchen. — $NaC_7H_6O_3BrS + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln (H., R., M., Po.), Prismen (WY., *Soc.* **61**, 1041). 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 14° in 19 Tln. Wasser (H., R., M., Po.). — $KC_7H_6O_3BrS + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln oder kurze Nadeln (H., R., M., Po.). — $Ca(C_7H_6O_3BrS)_2$. Tafeln. Löst sich bei 14° in ca. 60 Tln. Wasser (H., R., M., Po.). Schwer löslich in Alkohol (PAGEL). — $Ba(C_7H_6O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Tafeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 14° in 288 Tln. Wasser (H., R., M., Po.). — $Pb(C_7H_6O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Blättchen oder schmale Tafeln. 1 Tl. Salz löst sich bei 18° in 192 Tln. Wasser (H., R., M., Po.).

Chlorid $C_7H_6O_2ClBrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natrium- oder Kaliumsalz der 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) und PCl_5 (HÜBNER, RETSCHY, MÜLLER, POST, *A.* **169**, 40; PAGEL, *A.* **176**, 296; NEVILE, WINTHER, *Soc.* **37**, 628; *B.* **13**, 1943). — Prismen (aus Petroläther oder Benzol). F: 61° (WYNNE, *Soc.* **61**, 1041).

Bromid $C_7H_6O_2Br_2S = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2Br$. Glänzende Schuppen (aus Petroläther). F: 63,5° (WYNNE, *Soc.* **61**, 1041).

Amid $C_7H_8O_2NBrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) beim Erwärmen mit Ammoniumcarbonat (HÜBNER, RETSCHY, MÜLLER, POST, *A.* **169**, 37) oder mit Ammoniak (NEVILE, WINTHER, *Soc.* **37**, 628; *B.* **13**, 1943). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146,3—147,2° (N., WI.), 147° (WYNNE, *Soc.* **61**, 1042).

5.6-Dibrom-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_3Br_2S = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 5-Brom-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit bromwasserstoffsaurer Kupferbromürlösung (WYNNE, *Soc.* **61**, 1038). — Läßt sich durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Phosphorsäure in 2.3-Dibrom-1-methyl-benzol überführen. — $NaC_7H_5O_3Br_2S + H_2O$. Nadeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser. — $KC_7H_5O_3Br_2S$. Nadeln. — $Ba(C_7H_5O_3Br_2S)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_7H_5O_2ClBr_2S = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 93° (W., *Soc.* **61**, 1039).

Bromid $C_7H_5O_2Br_3S = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2Br$. Nadeln (aus Ligroin). F: 97° (W., *Soc.* **61**, 1039).

Amid $C_7H_7O_2NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid oder Bromid der 5.6-Dibrom-toluol-sulfonsäure-(3) beim Erhitzen mit Alkohol + Ammoniak (W., *Soc.* **61**, 1039). — Prismen. Schwer löslich. F: 214°.

4-Jod-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_3IS = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben 4-Jod-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 90) aus 4-Jod-toluol und Schwefelsäureanhydrid in Chloroform (GLASSNER, *B.* **8**, 561). — $Ba(C_7H_6O_3IS)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr löslich in Wasser.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) in rauchende Salpetersäure entsteht ein Nitrodiazoderivat $(O_2N)(CH_3)C_6H_2<\begin{smallmatrix}SO_3\\|\\N_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2202), das beim Kochen mit absol. Alkohol unter erhöhtem Druck in 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) übergeht (v. PECHMANN, *A.* **173**, 214). — Liefert bei der Reduktion 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923), die beim Erhitzen mit Kali o-Toluidin liefert. — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_7H_6O_4NClS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$. F: 58,5° (FOTH, *A.* **230**, 308).

Amid $C_7H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 163,5° (FOTH, *A.* **230**, 308).

6-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen des Diazoderivates der 6-Nitro-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (FOTH, *A.* **230**, 305). — Sehr leicht löslich. Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923). — Das Kaliumsalz bildet leicht lösliche Prismen, das Barium- und Bleisalz sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid $C_7H_6O_4NClS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 6-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) mit PCl_5 (FOTH, *A.* **230**, 305). — Prismen (aus Äther). F: 50°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin.

Amid $C_7H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit Ammoniak (F., *A.* **230**, 305). — Glänzende Nadeln. F: 133,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

4-Brom-2 oder 5 oder 6-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_5NBrS = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Lösen des entwässerten Bariumsalzes der 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) in rauchender Salpetersäure (HÜBNER, HÄSSELBARTH, *A.* **169**, 10; SCHÄFER, *A.* **174**, 362). — Zerfließliche Nadeln. Die Salze sind sehr löslich (HÜ., HÄ.). — Salze: HÜ., HÄ. $NaC_7H_5O_5NBrS$. Nadeln. — $Sr(C_7H_5O_5NBrS)_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_7H_5O_5NBrS)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). — $Pb(C_7H_5O_5NBrS)_2 + 2^1/_2H_2O$.

6-Brom-2 oder 4 oder 5-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_5NBrS = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen des entwässerten Bariumsalzes der 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) in rauchende Salpetersäure (HÜBNER, MÜLLER, *A.* **169**, 42; SCHÄFER, *A.* **174**, 359; PAGEL, *A.* **176**, 299). — Die freie Säure krystallisiert und ist sehr zerfließlich. Ihre Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., M.). — Salze: H., M. $NaC_7H_5O_5NBrS + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $KC_7H_5O_5NBrS$. — $Ca(C_7H_5O_5NBrS)_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5O_5NBrS)_2 + 2H_2O$. Kurze Nadeln oder Warzen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $Pb(C_7H_5O_5NBrS)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

3. ***1-Methyl-benzol-sulfonsäure-(4), Toluol-sulfonsäure-(4), p-Toluolsulfonsäure*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* p-Toluolsulfonsäure entsteht neben etwas o-Toluolsulfonsäure und geringen Mengen m-Toluolsulfonsäure (vgl. KLASON, *B.* **19**, 2889; HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44** [1911], 2504) beim Erhitzen von Toluol mit rauchender Schwefelsäure im Wasserbade (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **1**, 217; *Z.* **1869**, 617; vgl. JAWORSKI, *Z.* **1865**, 221). Beim Sulfurieren von Toluol mit rauchender Schwefelsäure von 8% Anhydridgehalt in Gegenwart von Mercurosulfat werden neben 31% o-Toluolsulfonsäure 69% p-Toluolsulfonsäure gebildet (HOLDERMANN, *B.* **39**, 1252). Läßt man konz. Schwefelsäure allmählich

in siedendes Toluol fließen, so bildet sich in weitaus überwiegender Menge die p-Toluolsulfonsäure (CHRUSCHTSCHOW, *B.* **7**, 1167; NORTON, OTTEN, *Am.* **10**, 140; vgl. BOURGEOIS, *R.* **18**, 435). p-Toluolsulfonsäure bezw. ihr Chlorid entsteht neben der entsprechenden o-Verbindung und geringer Menge der m-Verbindung (KL., *B.* **17** Ref., 283; HOLLE., CA., *B.* **44** [1911], 2517; vgl. OTTO, *B.* **13**, 1293; NOYES, *Am.* **8**, 177) bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Toluol (BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 2062; KL., WALLIN, *B.* **12**, 1849); das p-Toluolsulfonsäurechlorid wird durch Kochen mit Wasser in p-Toluolsulfonsäure übergeführt (KL., WA., *B.* **12**, 1850). Das Chlorid entsteht auch neben geringen Mengen p-Chlor-toluol und p.p-Ditolylsulfon (Bd. VI, S. 419) bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2942). Das Bromid der p-Toluolsulfonsäure entsteht, wenn man Thio-p-kresol in Eisessiglösung mit Brom behandelt und den Eisessig dann abdunsten läßt (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2722 Anm.); durch Kochen mit konz. Kalilauge wird es in p-Toluolsulfonsäure übergeführt (OTTO, v. GRUBER, *A.* **142**, 100). p-Toluolsulfonsäure entsteht bei der Oxydation von p-Toluolsulfinsäure an feuchter Luft (OTTO, v. GR., *A.* **142**, 96). Das Chlorid entsteht beim Einleiten von Chlor, das Bromid bei der Einw. von Brom auf in Wasser suspendierte p-Toluolsulfinsäure (OTTO, v. GR, *A.* **142**, 98, 101). Der Äthylester der p-Toluolsulfinsäure geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Eisessig glatt in den Äthylester der p-Toluolsulfonsäure über (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 1226). Das Ammoniumsalz der p-Toluolsulfonsäure entsteht neben p.p-Ditolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 425)[1]) beim Sättigen einer Lösung der p-Toluolsulfinsäure in heißem Benzol mit NH_3 (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 214). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von p-Toluolsulfinsäure mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin im Wasserbade entsteht p-Toluolsulfonsäureamid (HÄ., *J. pr.* [2] **56**, 228). Das Ammoniumsalz und das Amid der p-Toluolsulfonsäure entstehen auch beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von p-Toluolsulfinsäure und Acetoxim (HÄ., *J. pr.* [2] **56**, 232) oder α-Benzaldoxim (HÄ., *J. pr.* [2] **56**, 235) im Wasserbade. p-Toluolsulfonsäure entsteht durch Behandlung von diazotiertem p-Toluidin mit schwefliger Säure (MÜLLER, *B.* **12**, 1348). — *Darst.* Man läßt 1 Vol. des Gemisches gleicher Volumina konz. Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure (D: 1,875) in dünnem Strahle unter fortwährendem Rühren in 1 Vol. siedendes Toluol fließen; die gebildete p-Toluolsulfonsäure befreit man von der als Nebenprodukt in geringer Menge entstandenen o-Säure durch Überführen in das Kaliumsalz und Umkrystallisieren desselben (BOURGEOIS, *R.* **18**, 436). Reinigung der (durch Erhitzen von Toluol mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° gewonnenen) p-Toluolsulfonsäure durch Behandeln des Sulfurierungsproduktes mit auf 0° abgekühlter konz. Salzsäure (worin p-Toluolsulfonsäure unlöslich ist) (CRAFTS, *B.* **34**, 1352). Weiteres über Darstellung und Reinigung von p-Toluolsulfonsäure s. in den Artikeln o-Toluolsulfonsäure (S. 83) und o-Toluolsulfochlorid (S. 86).

p-Toluolsulfonsäure krystallisiert aus Wasser in zerfließlichen Blättchen oder Prismen mit 1 H_2O (KLASON, WALLIN, *B.* **12**, 1851; CRAFTS, *B.* **34**, 1352). Monoklin prismatisch (WEIBULL, *Z. Kr.* **15**, 240; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 417). Nach BERGIUS (*Ph. Ch.* **72** [1910], 350) krystallisiert die Säure aus Wasser mit 4 H_2O, von denen im Vakuum über P_2O_5 drei entweichen. F: 92° (NORTON, OTTEN, *Am.* **10**, 140), 102° (CRAFTS, *B.* **34**, 1352), 104—105° (OTTO, v. GRUBER, *A.* **142**, 96). Siedet im Vakuum des Kathodenlichtes bei 146—147° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3208). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **65**, 54. Elektrische Leitfähigkeit der p-Toluolsulfonsäure und ihrer Salze: BONOMI DA MONTE, ZOSO, *G.* **27** II, 473; WEGSCHEIDER, LUX, *M.* **30**, 420, 421.

p-Toluolsulfonsäure liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch (REMSEN, *A.* **178**, 284) oder bei elektrolytischer Oxydation (SEBOR, *Z. El. Ch.* **9**, 371, 426) Benzoesäure-p-sulfonsäure (Syst. No. 1585). Bei der Einw. von PCl_5 auf p-toluolsulfonsaures Kalium entsteht p-Toluolsulfonsäurechlorid (WOLKOWA, Ж. **2**, 165; *Z.* **1870**, 323). Beim Eintragen des Natriumsalzes in ein kaltes Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (D: 1,4) entsteht 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (FICHTER, BERNOULLI, *B.* **42**, 4309); diese entsteht auch neben 2.4-Dinitro-toluol aus p-Toluolsulfonsäure und rauchender Salpetersäure (WOLKOWA). Beim Erhitzen der p-Toluolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° oder Behandeln der Säure mit Chlorsulfonsäure wird Toluol-disulfonsäure-(2.4) (S. 204) gebildet (KLASON, BERG, *B.* **13**, 1171; vgl. BLOMSTRAND, HÅKANSSON, *B.* **5**, 1085). Über die Abspaltung der Sulfogruppe aus der p-Toluolsulfonsäure durch Erhitzen mit starken Mineralsäuren vgl. CRAFTS, *Bl.* [4] **1**, 921. Bei der Kalischmelze der p-Toluolsulfonsäure entstehen p-Kresol und 4-Oxy-benzoesäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **1**, 218; *Z.* **1869**, 1618; WOLKOWA; BARTH, *A.* **154**, 357; vgl. WURTZ, *A.* **144**, 122; **156**, 258; BARTH, *A.* **152**, 91). — Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure mit Benzol und P_2O_5 im geschlossenen Rohr auf 150—170° entsteht Phenyl-p-tolyl-sulfon (Bd. VI, S. 418) (MICHAEL, ADAIR, *B.* **11**, 117); bei Verwendung von Toluol statt Benzol unter gleichen Bedingungen wird p.p-Ditolylsulfon (Bd. VI, S. 419) erhalten (MI., A., *B.* **10**, 584). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der p-Toluolsulfonsäure mit ameisensaurem Natrium resultiert p-Toluylsäure (REMSEN, *B.* **8**, 1412).

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

Bei der Destillation des Kaliumsalzes mit KCN wird p-Tolunitril (Bd. IX, S. 489) gebildet (PATERNÒ, SPICA, *G.* **5**, 26; *B.* **8**, 441; vgl. MERZ, *Z.* **1868**, 33). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure mit salzsaurem Anilin und P_2O_5 auf 150° entsteht Aminophenyl-p-tolyl-sulfon (Syst. No. 1853a) (BAMBERGER, RISING, *B.* **34**, 251).

$NH_4C_7H_7O_3S$. Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (WEIBULL, *Z. Kr.* **15**, 242). Leicht löslich (KLASON, WALLIN, *B.* **12**, 1851). — $NaC_7H_7O_3S + 2H_2O$. Blätter (WA., *B.* **19**, 2953). — $NaC_7H_7O_3S + 4H_2O$. Krystallisiert bei sehr niedriger Temperatur aus (WA., *B.* **19**, 2953). Tafeln. Rhombisch (WEIB., *Z. Kr.* **15**, 241). — $KC_7H_7O_3S + H_2O$. Prismen (KL., WA.). Rhombisch bipyramidal (KÖBIG, *B.* **19**, 1834; WEIB., *Z. Kr.* **15**, 241; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 418). — $KC_7H_7O_3S + HF$. Salpeterähnliche, ziemlich beständige Prismen (WEINLAND, KAPPELLER, *A.* **315**, 368). — $KC_7H_7O_3S + 2HF$. Salpeterähnliche, an der Luft unter Abgabe von HF sehr rasch sich trübende Prismen (WEIN., KA.). — $Cu(C_7H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Tafeln oder Nadeln (KL., WA.). Monoklin prismatisch (WEIB., *Z. Kr.* **15**, 245; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 422). — $AgC_7H_7O_3S$. Tafeln (KL., WA.). Monoklin prismatisch (WEIB., *Z. Kr.* **15**, 242; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 418). — $Mg(C_7H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Tafeln (KL., WA.). Monoklin prismatisch (WEIB., *Z. Kr.* **15**, 242; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 419). — $Ca(C_7H_7O_3S)_2 + 4H_2O$. Prismen (KL., WA.). — $Ba(C_7H_7O_3S)_2$. Krystallisiert oberhalb 30° in wasserfreien Blättern und unterhalb 30° mit $3H_2O$ in Nadeln (KELBE, *B.* **16**, 622; WA., *B.* **19**, 2953). 1 Tl. Salz löst sich bei 12° in 4,8 Tln. Wasser (KL., WA.). — $Zn(C_7H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Vierseitige Prismen (KL., WA.). Monoklin prismatisch (WEIB., *Z. Kr.* **15**, 244; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 421). — $Cd(C_7H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Tafeln oder vierseitige Prismen. Monoklin prismatisch (WEIB., *Z. Kr.* **15**, 244; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 422). Leicht löslich (KL., WA.). — $Pb(C_7H_7O_3S)_2$. Nadeln. In Wasser weniger löslich als das Salz der o-Säure (KL., WA.). — $Mn(C_7H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Tafeln (KL., WA.). Monoklin prismatisch (WEIB., *Z. Kr.* **15**, 243; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 420). — Salz des Harnstoffs $CH_4ON_2 + C_7H_8O_3S$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure und Harnstoff sowie aus p-Toluolsulfochlorid und Harnstoff in alkoh. Lösung (REMSEN, GARNER, *Am.* **25**, 185). Tafeln (aus Wasser). F: 178°. Schwer löslich in Wasser. — Salz des Guanidins (Bd. III, S. 82) $CH_5N_3 + C_7H_8O_3S$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure und Guanidincarbonat oder aus dem p-toluolsulfonsaurem Guanylharnstoff (s. u.) und Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 170—180° (RE., GA.). Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). F: 206°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Salz des Guanylharnstoffs (Bd. III, S. 89) $C_2H_6ON_4 + C_7H_8O_3S$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Harnstoff bei 100° unter starkem Rühren (RE., GA.). Warzenförmige Aggregate (aus Wasser). F: 224°. — Salz des Methylamins $CH_5N + C_7H_8O_3S$. *B.* Aus konz. wäßr. Lösung von p-Toluolsulfonsäure mit 33%iger wäßr. Methylaminlösung (NORTON, OTTEN, *Am.* **10**, 140). Rosetten. Zerfließlich. F: 125°. Löslich in 1½ Tln. Wasser bei 23°, in weniger als 1 Tl. Wasser bei 100°; löslich in 10 Tln. Alkohol. Unlöslich in Äther, Benzol und CS_2. — Salz des Dimethylamins $C_2H_7N + C_7H_8O_3S$. Federartige Krystalle. F: 78°; löst sich in 1 Tl. Wasser bei 23°; löslich in 2 Tln. Alkohol (N., O.). — Salz des Trimethylamins $C_3H_9N + C_7H_8O_3S$. Rosetten. F: 92°; löslich in 3,7 Tln. Wasser und in 4,3 Tln. Alkohol (N., O.). — Salz des Äthylamins $C_2H_7N + C_7H_8O_3S$. Strahlige Masse. F: 111°; löslich in weniger als 1 Tl. Wasser bei 23°; löslich in 7,7 Tln. Alkohol (N., O.). — Salz des Diäthylamins $C_4H_{11}N + C_7H_8O_3S$. Rosetten oder Warzen. F: 88°; löslich in 1 Tl. Wasser bei 23°; löslich in 3,7 Tln. Alkohol (N., O.). — Salz des Triäthylamins $C_6H_{15}N + C_7H_8O_3S$. F: 65°; löslich in 0,6 Tln. Wasser bei 22° und in 2 Tln. Alkohol (N., O.).

Funktionelle Derivate der p-Toluolsulfonsäure.

p-Toluolsulfonsäure-methylester $C_8H_{10}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt p-Toluolsulfochlorid mit Methylalkohol im Wasserbade (ULLMANN, WENNER, *A.* **327**, 121). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 28°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Verwendung als Alkylierungsmittel: U., W., *A.* **327**, 120.

p-Toluolsulfonsäure-äthylester $C_9H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid (JAWORSKI, *Z.* **1865**, 221; ULLMANN, WENNER, *A.* **327**, 121) oder Bromid (OTTO, *A.* **142**, 100) mit Äthylalkohol. Beim Behandeln von p-Toluolsulfinsäure-äthylester mit $KMnO_4$ in Eisessig (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 1226). — Monoklin prismatische (FOCK, *J.* **1882**, 1013; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 422) Krystalle. F: 32—33° (J.; O.). Kp_{15}: 173° (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2259). D^{32} (flüssig): 1,1736; D^{50}: 1,1578 (KR., ROOS). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (O.). Wird durch Kochen mit wäßr. Ammoniak verseift (O., RÖS.). Verwendung als Alkylierungsmittel: U., W., *A.* **327**, 120.

p-Toluolsulfonsäure-phenylester $C_{13}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Natriumphenolat in Benzol beim Erhitzen (OTTO, *B.* **19**, 1833). Aus Toluolsulfochlorid und Phenol in Pyridin (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **27**, 745; *B.* **35**, 1443). — Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch (KÖBIG, *B.* **19**, 1834). F: 94—95° (OTTO), 95—96° (RE., CR.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (OTTO). —

Liefert mit Salpetersäure (D: 1,48) bei niedriger Temperatur p-Toluol-sulfonsäure-[4-nitro-phenyl]-ester (RE., CR.). Verwendung zur Herstellung celluloidartiger Massen: Höchster Farbw., D. R. P. 122272; *C.* **1901** II, 328.

p-Toluolsulfonsäure-[o-jod-phenyl]-ester $C_{13}H_{11}O_3IS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_4I$. *B.* Man diazotiert den p-Toluolsulfonsäure-[o-amino-phenyl]-ester (Syst. No. 1831) in schwefelsaurer Lösung und versetzt die Diazoniumsalzlösung mit wäßr. KI-Lösung (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 64). — Gelbliche Tafeln (aus Ligroin). F: 73°. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in kaltem Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 260° 2.2'-Di-p-toluolsulfonyloxy-diphenyl (S. 101).

p-Toluolsulfonsäure-[o-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_{11}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Man trägt in die Schmelze von o-Nitro-phenol und p-Toluolsulfochlorid auf dem Wasserbade Soda und wenig Wasser ein und erwärmt noch ca. 2 Stdn. (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 63). Beim Versetzen einer natriumäthylathaltigen, absolut-alkoholischen Lösung von o-Nitro-phenol mit p-Toluolsulfochlorid (BAMBERGER, RISING, *B.* **34**, 241). Durch Erwärmen von o-Nitro-phenol und p-Toluolsulfochlorid in Diäthylanilin auf 80° (ULLMANN, NÁDAI, *B.* **41**, 1872). — Säulen. F: 81,5° (B., R.), 81° (U., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, kaum löslich in Ligroin und Petroläther (B., R.). — Gibt beim Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat o-Nitro-diphenylamin (U., N.).

p-Toluolsulfonsäure-[p-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_{11}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-phenylester und Salpetersäure (D: 1,48) bei niedriger Temperatur (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **27**, 745; *B.* **35**, 1443). Beim Zufügen von p-Toluolsulfochlorid zu einer alkoh. Lösung von p-Nitro-phenol-natrium (BAMBERGER, RISING, *B.* **34**, 240). Beim Erwärmen einer konz. äther. Lösung von 11,4 g p-Toluolsulfochlorid mit einer Lösung von 9 g p-Nitro-phenol in 120 ccm Wasser und 50 ccm einer $^n/_{10}$-Na_2CO_3-Lösung (RE., CR., *Bl.* [3] **25**, 1044; *B.* **34**, 2996). — Glimmerähnliche Tafeln. F: 97—97,5° (B., RI.), 98° (RE., CR.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, siedendem Alkohol und siedendem Benzol, sehr wenig in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser (B., RI.; RE., CR., *Bl.* [3] **25**, 1044; *B.* **34**, 2996). Beständig gegen konz. Salzsäure; wird beim Kochen mit Alkalien zum Teil verseift (RE., CR., *Bl.* [3] **25**, 1044; *B.* **34**, 2996).

p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester $C_{13}H_{10}O_7N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-phenol mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Wasser und Soda im Wasserbade oder in Gegenwart von Diäthylanilin auf 80° (ULLMANN, D.R.P. 194951; *C.* **1908** I, 1115; U., NÁDAI, *B.* **41**, 1872). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 121°; sehr leicht löslich in Benzol und Aceton, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin (U., N.). — Wird durch Kochen mit 10%iger Sodalösung oder durch Einw. von wäßr. bezw. alkoh. Ammoniak verseift (U., N.). Durch Einleiten von NH_3 in die siedende Lösung in Nitrobenzol werden p-toluolsulfonsaures Ammonium, p-Toluolsulfamid, 2.4-Dinitro-phenol und 2.4-Dinitro-anilin gebildet (U., N.). Beim Erwärmen mit Anilin entsteht 2.4-Dinitro-diphenylamin (U., N.). Mit warmem Pyridin erhält man N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridinium-p-toluolsulfonat (Syst. No. 3051) (U., N.).

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_7N_2ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (ULLMANN, D. R. P. 194951; *C.* **1908** I, 1115). — Farblose Nadeln. F: 126°.

p-Toluolsulfonsäure-[o-azido-phenyl]-ester $C_{13}H_{11}O_3N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot N_3$. *B.* Aus berechneten Mengen p-Toluolsulfochlorid und der Natriumverbindung des 2-Azido-phenols (Bd. VI, S. 293) in Pyridin (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 1354). Man reduziert den p-Toluolsulfonsäure-[o-nitro-phenyl]-ester in Eisessig mit Zinn und Salzsäure bei 40°, fällt die Aminoverbindung mit Natriumacetatlösung, diazotiert sie in Eisessig und Salzsäure, behandelt die Diazoniumverbindung mit Brom in Bromwasserstoffsäure und führt das Diazoniumperbromid in p-Toluolsulfonsäure-[o-azido-phenyl]-ester über (FO., FI.). — Farblose Platten (aus Petroläther). F: 72°. Leicht löslich in Chloroform und warmem Alkohol. Zersetzt sich vollständig unter Einw. verseifender Agenzien.

p-Toluolsulfonsäure-o-tolylester $C_{14}H_{14}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und o-Kresol in heißer verd. wäßr. Natronlauge (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 727) oder in Pyridin (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **27**, 745; *B.* **35**, 1443). — Nadeln. F: 54—55° (R., C.), 52° (B. A. S. F.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,52) 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-ester (R., *B.* **45** [1912], 1450).

p-Toluolsulfonsäure-m-tolylester $C_{14}H_{14}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und m-Kresol in heißer verd. wäßr. Natronlauge (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 727) oder in Pyridin (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **27**, 745, 746; *B.* **35**, 1444). — F: 51° (R., C.), 48° (B. A. S. F.).

p-Toluolsulfonsäure-p-tolylester $C_{14}H_{14}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und p-Kresol in heißer verd. wäßr. Natronlauge (Bad. Anilin u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 727) oder in Pyridin (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **27**, 745, 746; *B.* **35**, 1444). — F: 69—70° (R., C.), 67—68° (B. A. S. F.).

p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{12}O_7N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Soda in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von p-Toluolsulfochlorid, 2.6-Dinitro-p-kresol (Bd. VI, S. 414) und Wasser (ULLMANN, NÁDAI, *B.* **41**, 1877). Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 2.6-Dinitro-p-kresol in Gegenwart von Pyridin (U., D. R. P. 194951; *C.* **1908** I, 1115). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (U.), 154° (U., N.). Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol (U., N.). — Durch Einw. von Anilin in Benzol entsteht 2.6-Dinitro-4-methyl-diphenylamin (U., N.).

p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-ester $C_{17}H_{12}O_7N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. *B.* Man schüttelt oder verrührt eine Lösung von 2.4-Dinitro-naphthol-(1) in Diäthylanilin mit p-Toluolsulfochlorid (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3933). — Fast farblose Blättchen (aus Essigsäure + Alkohol). F: 159,5° (korr.); löslich in Benzol, Eisessig; schwer löslich in siedendem Alkohol, kaum löslich in Äther (U., B.). — Wird durch alkoh. Alkalien in seine Komponenten gespalten (U., B.). Die Einw. von NH_3 bezw. Aminen führt zu 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1) bezw. dessen Derivaten (U., D. R. P. 194951; *C.* **1908** I, 1115; U., B.).

p-Toluolsulfonsäure-β-naphthylester $C_{17}H_{14}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid mit β-Naphthol im Ölbade auf 140° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1047; *B.* **34**, 2999). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid mit β-Naphthol in Gegenwart von Natronlauge (R., C.). — Blättchen (aus Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 125°. Löslich in Ligroin und heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigsäure, unlöslich in Wasser. — Wird durch alkoh. Kali leicht verseift.

p-Toluolsulfonsäure-[2.5-diphenyl-phenyl]-ester $C_{25}H_{20}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.5-Diphenyl-phenol (Bd. VI, S. 712) in alkoh. Kalilauge mit p-Toluolsulfochlorid (FICHTER, WALTER, *B.* **42**, 4311). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°.

Brenzcatechin-methyläther-p-toluolsulfonat, Guajacol-p-toluolsulfonat $C_{14}H_{14}O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 2,5 g krystallisiertem Guajacol mit 4 g p-Toluolsulfochlorid, 32 ccm 4%iger Natronlauge und Wasser (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1046; *B.* **34**, 2998). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85°; leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Essigsäure, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (R., C., *Bl.* [3] **25**, 1046; *B.* **34**, 2998). — Beim Erwärmen mit 10 Tln. Eisessig und 2 Tln. rauchender Salpetersäure auf 100° entsteht 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-p-toluolsulfonat (R., C., *Bl.* [3] **25**, 1046; *B.* **34**, 2999; *Bl.* [3] **29**, 876; *B.* **36**, 2257; vgl. *B.* **39**, 4232).

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-p-toluolsulfonat, 4-Nitro-guajacol-p-toluolsulfonat[1]) $C_{14}H_{13}O_6NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Guajacol-p-toluolsulfonat mit 2 Tln. rauchender Salpetersäure und 10 Tln. Eisessig im Wasserbade (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1046; *B.* **34**, 2999; vgl. *B.* **39**, 4232). — Weiße Säulen. F: 145°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. Liefert bei der Verseifung mit kalter konz. Schwefelsäure 4-Nitro-guajacol (Bd. VI, S. 788).

Resorcin-di-p-toluolsulfonat $C_{20}H_{18}O_6S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen der äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin und 2 Mol.-Gew. p-Toluolsulfochlorid mit 1½ Mol.-Gew. Na_2CO_3 und Wasser (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1045; *B.* **34**, 2997). — Farblose Säulen (aus Aceton + verd. Alkohol). F: 80—81°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

Bis-[4-p-toluolsulfonyloxy-phenyl]-sulfon, 4.4′-Di-p-toluolsulfonyloxy-diphenylsulfon, 4.4′-Di-p-toluolsulfonyloxy-sulfobenzid $C_{26}H_{22}O_8S_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Aus 4.4′-Dioxy-sulfobenzid (Bd. VI, S. 861) und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali (OTTO, *J. pr.* [2] **47**, 374). — Nadeln. F: 171—172°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und siedendem Essigester, kaum löslich in Wasser und siedendem Alkohol.

2.7-Di-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin $C_{24}H_{20}O_6S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O)_2C_{10}H_6$. *B.* Analog dem Resorcin-di-p-toluolsulfonat (s. o.). — Krystalle (aus Essigester oder CCl_4). F: 150°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in Ligroin und CS_2 (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1047; *B.* **34**, 3000).

2.2′-Di-p-toluolsulfonyloxy-diphenyl $C_{26}H_{22}O_6S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O)_2C_{12}H_8$. *B.* Beim Erhitzen des p-Toluolsulfonsäure-[o-jod-phenyl]-esters mit Kupferpulver auf 260° (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 64). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Unlöslich in Wasser

[1]) Bezifferung des Guajacols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 768.

und Ligroin, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol; leicht löslich in siedendem Eisessig, sehr leicht in Benzol.

$1^1.3^1$-Dioxy-2-p-toluolsulfonyloxy-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{16}H_{18}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus $2.1^1.3^1$-Trioxy-1.3.5-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 1127) in wäßr. Natronlauge durch Schütteln mit p-Toluolsulfochlorid in Benzol (ULLMANN, BRITTNER, *B.* **42**, 2546). — Krystalle (aus Benzol). F: 132,5° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, löslich in warmen Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin. — Gibt in heißem Eisessig mit festem $Na_2Cr_2O_7$ 2-p-Toluolsulfonyloxy-5-methyl-isophthalaldehyd (s. u.).

2-p-Toluolsulfonyloxy-benzaldehyd, [p-Toluolsulfonyl]-salicylaldehyd $C_{14}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf die wäßr. Lösung der Natriumverbindung des Salicylaldehyds (Bd. VIII, S. 31) bei 70° bis 75° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 185547; *C.* **1907** II, 863). Neben [p-Toluolsulfonyl]-salicylsäure bei der Oxydation des p-Toluolsulfonsäure-o-tolylesters mit MnO_2 + Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — Prismen. F: 62° (B. A. S. F.), 59—60° (A. G. f. A.). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (A. G. f. A.). — Bei der Kondensation mit Alkylbenzylanilinsulfonsäuren entstehen Leukoverbindungen von grünen Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe (A. G. f. A.).

3-p-Toluolsulfonyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Neben 3-p-Toluolsulfonyloxy-benzoesäure bei der Oxydation des p-Toluolsulfonsäure-m-tolylesters mit MnO_2 + Schwefelsäure (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — F: 66—68°.

4-p-Toluolsulfonyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Neben 4-p-Toluolsulfonyloxy-benzoesäure bei der Oxydation des p-Toluolsulfonsäure-p-tolylesters mit MnO_2 + Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). — F: 73—74°.

2-p-Toluolsulfonyloxy-m-toluylaldehyd [1]), **[p-Toluolsulfonyl]-o-homosalicylaldehyd** $C_{15}H_{14}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus der Natriumverbindung des o-Homosalicylaldehyds (Bd. VIII, S. 98) in wäßr. Lösung und p-Toluolsulfochlorid bei 70—75° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 185547; *C.* **1907** II, 863). — Blättchen. F: 62°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

6-p-Toluolsulfonyloxy-m-toluylaldehyd [1]), **[p-Toluolsulfonyl]-p-homosalicylaldehyd** $C_{15}H_{14}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus der Natriumverbindung des p-Homosalicylaldehyds (Bd. VIII, S. 100) in wäßr. Lösung und p-Toluolsulfochlorid bei 70—75° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 185547; *C.* **1907** II, 863). — Nädelchen. F: 68—69°. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

3-Oxy-4-p-toluolsulfonyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-4-p-toluolsulfonat [2]) $C_{14}H_{12}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 76493; *Frdl.* **4**, 136). — Krystallwarzen (aus Toluol), die gegen 118° schmelzen.

4-p-Toluolsulfonyloxy-3-methoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-p-toluolsulfonat [2]), **Vanillin-p-toluolsulfonat** $C_{15}H_{14}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus dem Alkalisalz des Protocatechualdehyd-4-p-toluolsulfonats in alkoh. Lösung und Methylhalogenid oder methylschwefelsaurem Salz (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 80498; *Frdl.* **4**, 1284). — Nadeln (aus Alkohol). F: gegen 115°.

2-p-Toluolsulfonyloxy-5-methyl-isophthalaldehyd, [p-Toluolsulfonyl]-oxyuvitinaldehyd $C_{16}H_{14}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(CHO)_2$. *B.* Aus $1^1.3^1$-Dioxy-2-p-toluolsulfonyloxy-1.3.5-trimethyl-benzol (s. o.) in heißem Eisessig durch festes $Na_2Cr_2O_7$ (ULLMANN, BRITTNER, *B.* **42**, 2547). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 146,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, löslich in siedendem Ligroin, schwer löslich in Äther, kaum löslich in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure Oxyuvitinaldehyd (Bd. VIII, S. 290).

2-p-Toluolsulfonyloxy-benzoesäure, [p-Toluolsulfonyl]-salicylsäure $C_{14}H_{12}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-o-tolylester durch Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *Frdl.* **8**, 155). — F: 154—156°.

---

[1]) Bezifferung des m-Toluylaldehyds in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

[2]) Bezifferung des Protocatechualdehyds in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 246.

3-p-Toluolsulfonyloxy-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-m-tolylester durch Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *Frdl.* **8**, 155). — F: 162°.

4-p-Toluolsulfonyloxy-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-p-tolylester durch Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 162322; *Frdl.* **8**, 155). — F: 168—170°.

β-p-Toluolsulfonyloxy-β-methyl-α-cyan-acrylsäure-methylester $C_{13}H_{13}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C(CH_3){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Silberverbindung des α-Cyan-acetessigsäure-methylesters (Bd. III, S. 796) und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Benzin bei 100° (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 340). — Krystalle. F: 116°. — Wenig beständig an der Luft.

β-p-Toluolsulfonyloxy-β-phenyl-α-cyan-acrylsäure-methylester, β-p-Toluolsulfonyloxy-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_{18}H_{15}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäure-methylesters (Bd. X, S. 861) und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Benzin bei 100° (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 339). — F: 97—98°. Leicht löslich in Benzin und Alkohol.

β-p-Toluolsulfonyloxy-β-phenyl-α-cyan-acrylsäure-äthylester, β-p-Toluolsulfonyloxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{19}H_{17}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäure-äthylesters und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Benzin bei 100° (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 338). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). Triklin (WYRUBOW, *Bl.* [3] **31**, 339). F: 84°.

p-Toluolsulfonsäure-chlorid, p-Toluolsulfochlorid $C_7H_7O_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* und *Darst.* Beim Behandeln von Toluol mit Chlorsulfonsäure (BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 2062; KLASON, WALLIN, *B.* **12**, 1849; GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 98030; *Frdl.* **4**, 1261). Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2942). Beim Einleiten von Chlor in mit Wasser übergossene p-Toluolsulfinsäure unter gelindem Erwärmen (OTTO, v. GRUBER, *A.* **142**, 101). Durch Behandeln des getrockneten Kaliumsalzes der p-Toluolsulfonsäure mit PCl_5 und Erhitzen (WOLKOWA, Ж. **2**, 165; *Z.* **1870**, 323; BOURGEOIS, *R.* **18**, 436; vgl. JAWORSKI, *Z.* **1865**, 221). Weitere Angaben über die Darst. s. bei o-Toluolsulfochlorid S. 86.

Tafeln (aus Äther). Triklin pinakoidal (KÖBIG, *B.* **19**, 1835; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 423). F: 69° (WOLKOWA). Kp_{15}: 145—146° (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2259); Kp_{11}: 136,1°; Kp_{20}: 151,6° (BOURGEOIS, *R.* **18**, 436); Kp_{10}: 134,5° (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 732). Siedet im Vakuum des Kathodenlichts bei 80° (KR., WILKE, *B.* **33**, 3208).

p-Toluolsulfochlorid liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in absol. Äther oder in Benzol p-Toluolsulfinsäure (OTTO, v. GRUBER, *A.* **142**, 93; O., *A.* **143**, 210, 216). Über Nebenprodukte, die bei der Reduktion von p-Toluolsulfochlorid mit Natriumamalgam in Äther oder in Amylalkohol erhalten wurden, vgl. O., *A.* **143**, 210, 216, 221. p-Toluolsulfinsäure entsteht auch beim Erwärmen von p-Toluolsulfochlorid mit Zinkstaub und Wasser auf 45—70° (BOURGEOIS, *R.* **18**, 437; vgl. SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1586); beim Behandeln des Chlorids mit Zink und heißer verd. Schwefelsäure erfolgt Reduktion zu Thio-p-kresol; daneben bildet sich p.p-Ditolyldisulfid (Bd. VI, S. 425) (MÄRCKER, *A.* **136**, 79, 88). Bei der Reduktion des p-Toluolsulfochlorids mit Zinnchlorür (KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 739) oder mit Eisen und Salzsäure in siedender Essigsäure (DECKER, VON FELLENBERG, *A.* **356**, 326) erhält man Thio-p-kresol. *Elektrolytische Reduktion zu Thio-p-kresol:* FICHTER, BERNOULLI, *Z. El. Ch.* **13**, 310. Beim Erwärmen mit Natriumsulfit (BLOMSTRAND, *B.* **3**, 965) oder mit Natriumarsenit in alkal. Lösung (GUTMANN, *B.* **42**, 481) erfolgt Reduktion zu p-Toluolsulfinsäure. Das geschmolzene oder in Benzol gelöste Chlorid wird von H_2S nicht verändert (OTTO, *J. pr.* [2] **49**, 382). Beim Behandeln mit Alkalihydrosulfid MeSH entsteht p-Toluolthiosulfonsäure (BL., *B.* **3**, 963). Bei der Einwirkung von Alkalisulfid Me_2S entsteht je nach den Versuchsbedingungen p-Toluolthiosulfonsäure (TROEGER, LINDE, *Ar.* **239**, 124; GUTMANN, *Fr.* **47**, 297, 301) oder p-Toluolsulfinsäure (FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3821 Anm. 2). Beim Erwärmen mit konz. wäßr. Ammoniak erhält man p-Toluolsulfamid (WOLKOWA, Ж. **2**, 166; *Z.* **1870**, 323). Mit alkoholischem Hydroxylamin entsteht p-Toluolsulfhydroxamsäure (S. 109) (v. MEYER, *C.* **1901 I**, 456). Beim Einleiten von 1 At.-Gew. Chlor in 1 Mol.-Gew. p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Chlorüberträgern bei 70—80° entsteht 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (S. 109) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 133000; *C.* **1902 II**, 313); bei Anwendung von 2 At.-Gew. Chlor erhält man ein Gemisch der Chloride von 2.6-Dichlor- und 2.3.6-Trichlor-toluolsulfonsäure-(4) (GEIGY & Co., D. R. P. 210856; *C.* **1909 II**, 79). Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure unter Vermeidung von Erwärmung wird 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (S. 111) gebildet; in der Wärme entsteht 2.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) (REVERDIN,

Crépieux, *Bl.* [3] **25**, 1040; *B.* **34**, 2992). Beim Erhitzen mit konz. oder rauchender Schwefelsäure wird Toluol-disulfonsäure-(2.4) (S. 204) gebildet (Fahlberg, *B.* **12**, 1052). p-Toluolsulfochlorid läßt sich durch Kochen mit Wasser in p-Toluolsulfonsäure überführen (Kl., Wa., *B.* **12**, 1850). Nach Wolkowa (Ж. **2**, 165; *Z.* **1870**, 323) erfolgt diese Verseifung schwierig. Mit Kohle gemischt und unter Druck mit überhitztem Wasserdampf behandelt, spaltet sich p-Toluolsulfochlorid in Schwefelsäure, Salzsäure und Toluol (Fahlberg, List, D. R. P. 35211; *Frdl.* **1**, 592). Beim Schmelzen von p-Toluolsulfochlorid mit Ätzkali und Bleidioxyd bildet sich Benzoesäure neben kleinen Mengen p-Oxy-benzoesäure (Graebe, Kraft, *B.* **39**, 800, 2508). — p-Toluolsulfochlorid gibt mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ Phenyl-p-tolyl-sulfon (Bd. VI, S. 418) (Newell, *Am.* **20**, 303). Phenyl-p-tolyl-sulfon entsteht in geringer Menge auch bei der Einw. von Quecksilberdiphenyl auf p-Toluolsulfochlorid in Benzol bei 120° (Otto, *B.* **18**, 249). p-Toluolsulfochlorid liefert beim Erwärmen mit Methylalkohol den Methylester (Ullmann, Wenner, *A.* **327**, 121), mit Äthylalkohol den Äthylester (Ja., *Z.* **1865**, 221; U., We., *A.* **327**, 121) der p-Toluolsulfonsäure. Bei der Einw. von Phenol in Pyridin (Reverdin, Crépieux, *Bl.* [3] **27**, 745; *B.* **35**, 1443) oder beim Erwärmen mit Natriumphenolat in Benzol (Otto, *B.* **19**, 1833) entsteht p-Toluolsulfonsäure-phenylester. Erwärmt man p-Toluolsulfochlorid mit Pikrinsäure in Nitrobenzol in Gegenwart von Diäthylanilin im Wasserbade, so bildet sich Pikrylchlorid (U., Nádai, *B.* **41**, 1870, 1875). Beim Erhitzen von überschüssigem p-Toluolsulfochlorid mit Natriumacetat erhält man Acetylchlorid; wendet man einen Überschuß von Natriumacetat an, so bildet sich Essigsäureanhydrid (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 123052; *C.* **1901 II**, 518). Aus p-Toluolsulfochlorid und Benzoesäure in Pyridin im Wasserbade erhält man Benzoylchlorid (U., Ná., *B.* **41**, 1871). Umsetzung von p-Toluolsulfochlorid mit Natriummalonester: Kohler, Mac Donald, *Am.* **22**, 232, 234. Reaktion mit Natriumacetessigester: Ko., Mac Do., *Am.* **22**, 230; v. Meyer, v. Findeisen, *J. pr.* [2] **65**, 529. Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf Thioharnstoff in Alkohol entsteht p.p-Ditolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 425)[1]) (Remsen, Turner, *Am.* **25**, 197). p-Toluolsulfochlorid reagiert mit benzolsulfinsaurem Natrium unter Bildung von Phenyl-p-tolyl-disulfon (Bd. VI, S. 426), mit p-toluolsulfinsaurem Natrium unter Bildung von p.p-Ditolyldisulfon (Bd. VI, S. 427) (Ko., Mac Do., *Am.* **22**, 222, 224). p-Toluolsulfochlorid liefert mit wäßr. Methylaminlösung p-Toluolsulfonsäure-methylamid (S. 105) (Rem., Palmer, *Am.* **8**, 241). Mit Äthylamin in wäßr. (Rem., Pa., *Am.* **8**, 241) oder alkalischer (Marckwald, v. Droste-Huelshoff, *B.* **32**, 561) Lösung entsteht p-Toluolsulfonsäure-äthylamid.

p-Toluolsulfonsäure-bromid, p-Toluolsulfobromid $C_7H_7O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Br$. *B.* Aus Thio-p-kresol in Eisessig durch Brom (Zincke, Frohneberg, *B.* **42**, 2722 Anm.). Aus p-Toluolsulfinsäure und Brom in Wasser (Otto, v. Gruber, *A.* **142**, 98). — Säulen. F: 96° (O., v. G.), 93—94° (Z., F.).

p-Toluolsulfonsäure-jodid, p-Toluolsulfojodid $C_7H_7O_2IS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2I$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium in wäßr. Lösung und alkoh. Jodlösung (Otto, Troeger, *B.* **24**, 479). — Schwefelgelbes Pulver. Schmilzt unter Bräunung bei 84—85°; leicht löslich in Äther und CS_2 (O., T., *B.* **24**, 479). — Beim Erhitzen für sich entsteht unter Abgabe von Jod p-Toluolsulfonsäure neben anderen Produkten. Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol entstehen p-Toluolsulfonsäure bezw. ihr Äthylester, Jod und p.p-Ditolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 425)[1]) (O., T., *B.* **24**, 480). Beim Erhitzen mit Kalilauge entstehen p-Toluolsulfinsäure, KI und KIO_3 (O., T., *B.* **24**, 482). Zinkdiäthyl erzeugt p-toluolsulfinsaures Zink (O., T., *B.* **24**, 489).

p-Toluolsulfonsäure-amid, p-Toluolsulfamid $C_7H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim gelinden Erwärmen von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit konz. wäßr. Ammoniak im Wasserbade (Wolkowa, Ж. **2**, 166; *Z.* **1870**, 323; vgl. Jaworski, *Z.* **1865**, 222). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von p-Toluolsulfinsäure mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin im Wasserbade (Hälssig, *J. pr.* [2] **56**, 228). Neben p-toluolsulfonsaurem Ammonium beim Erhitzen äquimolekularer Mengen p-Toluolsulfinsäure und Acetoxim (Hä., *J. pr.* [2] **56**, 232) oder α-Benzaldoxim (Hä., *J. pr.* [2] **56**, 235) im Wasserbade. — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin prismatisch (Weibull, *Z. Kr.* **15**, 240; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 423). F: 137° (Wo.). Löslich in 515 Tln. Wasser bei 9° und in 13,5 Tln. Alkohol bei 5° (Klason, Wallin, *B.* **12**, 1853). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 464. Verhält sich wie eine schwache Säure; gibt mit Kalilauge das Salz $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHK + H_2O$ (S. 105) (Wo.). — p-Toluolsulfamid liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoesäure-p-sulfamid (Syst. No. 1585) (Remsen, *A.* **178**, 298). Gibt beim Verschmelzen mit KOH und PbO_2 bei 210—220° Benzoesäure und 4-Oxy-benzoesäure (Graebe, Kraft, *B.* **39**, 2508). Beim

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Äthylbromid und 2 Mol.-Gew. NaOH in wäßr. Alkohol im geschlossenen Gefäß auf 100° entsteht p-Toluolsulfonsäure-diäthylamid (s. u.) (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* **31**, 3262; D. R. P. 105870; *C.* **1900 I**, 524). Beim Kochen mit Trimethylenbromid und Alkali entsteht vorwiegend p-Toluolsulfonsäure-trimethylenimid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$ (Syst. No. 3036) neben N.N′-Di-p-toluolsulfonyl-bistrimethylendiamin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N{<}^{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}{>}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3460) (M., v. D.-HUE., *B.* **31**, 3264). — Zur Trennung des p-Toluolsulfamids von o-Toluolsulfamid vgl. den Artikel o-Toluolsulfamid, S. 86. — $KC_7H_8O_2NS$. *B.* Aus p-Toluolsulfamid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, STAFFORD, *Am.* **28**, 94). Amorph. — $KC_7H_8O_2NS + H_2O$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von p-Toluolsulfonsäureamid in (1 Mol.-Gew. KOH enthaltender) Kalilauge; man zieht den Rückstand mit Alkohol aus und läßt die alkoh. Lösung an der Luft verdunsten (Wo., Ж. **2**, 166; *Z.* **1870**, 323). Nadeln.

p-Toluolsulfonsäure-methylamid $C_8H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und 33%iger Methylaminlösung auf dem Wasserbade (REMSEN, PALMER, *Am.* **8**, 241; REVERDIN, *B.* **42**, 1526; *C.* **1909 I**, 1810). — Viereckige Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 75° (REM., PA.), 78—79° (REV.). Wenig löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol (REM., PA.). — $NaC_8H_{10}O_2NS$. Krystalle (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3547).

p-Toluolsulfonsäure-äthylamid $C_9H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Äthylamin in alkal. Lösung (REMSEN, PALMER, *Am.* **8**, 241; MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* **32**, 561). — Krystalle (aus Ligroin), Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 58° (REM., PA.), 63—64° (M., v. D.-H.).

p-Toluolsulfonsäure-[methyl-(β-brom-äthyl)-amid] $C_{10}H_{14}O_2NBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-methylamid-natrium mit dem $1^1/_2$-fachen der theoretischen Menge Äthylenbromid auf 140° (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3547). — Krystalle (aus CS_2). F: 76,5°. Leicht löslich. — Bei 6-stdg. Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 160° entsteht Methyl-[β-brom-äthyl]-amin.

p-Toluolsulfonsäure-diäthylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 17,1 g p-Toluolsulfamid mit 21,8 g Äthylbromid, 10 g 40%iger Natronlauge und 100 ccm Alkohol; man gibt, wenn die Reaktion neutral geworden ist, noch 6 ccm Natronlauge, nach wiederum eingetretener Neutralität nochmals 4 ccm hinzu (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* **31**, 3262; D. R. P. 105870; *C.* **1900 I**, 524). — Durchsichtige Krystalle (aus Ligroin). F: 60°. Sehr leicht löslich, außer in Wasser und Ligroin. — Spaltet sich beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure in p-Toluolsulfochlorid und schwefelsaures Diäthylamin.

p-Toluolsulfonsäure-propylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propylamin und p-Toluolsulfochlorid (MARCKWALD, *B.* **32**, 3509). — Krystalle (aus Ligroin). F: 52°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

p-Toluolsulfonsäure-isobutylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Isobutylamin durch Schütteln mit verd. Natronlauge (WEDEKIND, *B.* **42**, 3941). — F: 78°. Schwer löslich in Natronlauge.

p-Toluolsulfonsäure-propylisobutylamid $C_{14}H_{23}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen äquivalenter Mengen p-Toluolsulfonsäurepropylamid, Isobutylbromid und Alkali in Alkohol auf 100° (MARCKWALD, *B.* **32**, 3509). — Krystalle (aus Ligroin). F: 59—60°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

p-Toluolsulfonsäure-allylamid $C_{10}H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch Schütteln von p-Toluolsulfochlorid und Allylamin mit verd. Natronlauge (WEDEKIND, *B.* **42**, 3941). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 64—65°.

p-Toluolsulfonsäure-[β-brom-allylamid] (?) $C_{10}H_{12}O_2NBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr{:}CH_2$ (?). *B.* Aus β-Brom-allylamin (?) (Bd. IV, S. 219) beim Schütteln mit p-Toluolsulfochlorid und Alkali (RUDZICK, *B.* **34**, 3543). — Krystalle. F: 45—46°. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Leicht löslich in Alkalien.

p-Toluolsulfonsäure-[β-phenoxy-äthylamid], [β-p-Toluolsulfamino-äthyl]-phenyl-äther $C_{15}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β-Amino-äthyl]-phenyläther (Bd. VI, S. 172) und p-Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali (MARCKWALD, CHAIN, D. R. P. 120047; *C.* **1901 I**, 1074). — F: 104°.

p-Toluolsulfonsäure-{methyl-[β-(β-naphthoxy)-äthyl]-amid} $C_{20}H_{21}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt p-Toluolsulfonsäure-methylamid-natrium und [β-Brom-äthyl]-β-naphthyl-äther (Bd. VI, S. 641) in siedender alkoh. Lösung (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3548). — Krystalle. F: 109,5°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. — Wird durch starke Halogenwasserstoffsäure in Toluol, Schwefelsäure, β-Naphthol und Methyl-[β-halogen-äthyl]-amin gespalten.

p-Toluolsulfonsäure-[(β-oxy-äthyl)-(β-phenoxy-äthyl)-amid] $C_{17}H_{21}O_4NS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht [β-p-Toluolsulfamino-äthyl]-phenyl-äther mit β-Chlor-äthylalkohol und KOH in alkoh. Lösung (MARCKWALD, CHAIN, D. R. P. 120047; *C.* **1901** I, 1074). — F: 73°. Gibt beim Kochen mit Mineralsäuren Toluol, Schwefelsäure, Phenol und Morpholin.

p-Toluolsulfonsäure-[bis-(β-naphthoxy-äthyl)-amid] $C_{31}H_{29}O_4NS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfamid und [β-Brom-äthyl]-β-naphthyl-äther in alkoh. Kali (MARCKWALD, CHAIN, *B.* **34**, 1158; D. R. P. 120047; *C.* **1901** I, 1074). — Krystalle (aus Eisessig). F: 130°. Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig, schwer in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf ca. 170° Toluol, Schwefelsäure, β-Naphthol und Morpholin.

N-Benzoyl-p-toluolsulfamid, N-p-Toluolsulfonyl-benzamid $C_{14}H_{13}O_3NS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfamid und Benzoylchlorid bei 150—160° (WOLKOWA, Ж. **2**, 244; *Z.* **1870**, 578). — Vierseitige Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 147—150°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem, sehr schwer in Äther und in kochendem Wasser. Reagiert sauer, zerlegt kohlensaure Salze. Einbasische Säure. — $KC_{14}H_{12}O_3NS$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{14}H_{12}O_3NS$. Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak; aus dieser Lösung krystallisieren beim Verdunsten an der Luft Nadeln der Zusammensetzung $AgC_{14}H_{12}O_3NS + NH_3$. — $Ca(C_{14}H_{12}O_3NS)_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{14}H_{12}O_3NS)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

N-p-Toluolsulfonyl-benzamidin $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[α-Chlor-benzal]-p-toluolsulfamid (s. u.) und Ammoniumcarbonatlösung (WOLKOWA, Ж. **4**, 42; *B.* **5**, 141). — Längliche Blättchen (aus Alkohol). F: 114°. Unlöslich in Wasser, Ammoniak und Alkalicarbonaten.

N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-benzamid $C_{15}H_{15}O_3NS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-methylamid und Benzoylchlorid bei 140° (REMSEN, PALMER, *Am.* **8**, 242). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 58°.

N-[α-Chlor-benzal]-p-toluolsulfamid $C_{14}H_{12}O_2NClS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-p-toluolsulfamid (s. o.) beim Erwärmen mit PCl_5 (WOLKOWA, Ж. **4**, 42; *B.* **5**, 140). — Sechsseitige Prismen (aus Äther). F: 100° (W.). — Wird durch Alkohol, langsamer durch Wasser, in HCl und N-Benzoyl-p-toluolsulfamid zerlegt (W.; REMSEN, PALMER, *Am.* **8**, 237).

Bernsteinsäure-mono-p-toluolsulfonylamid, N-p-Toluolsulfonyl-succinamidsäure $C_{11}H_{13}O_5NS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Geht in Lösung, wenn man das Rohprodukt, das beim Erhitzen von Succinylchlorid mit p-Toluolsulfamid auf 125—150° entsteht, mit Wasser kocht (WOLKOWA, Ж. **2**, 249, 252; *Z.* **1870**, 581). — Flache Nadeln. — Zerlegt kohlensaure Salze. Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Silbernitratlösung einen Niederschlag $Ag_2C_{11}H_{11}O_5NS$.

Bernsteinsäure-amid-p-toluolsulfonylamid $C_{11}H_{14}O_4N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-succinimid (?) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N<\begin{matrix} CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix}$ (?) (Syst. No. 3201) (erhältlich aus p-Toluolsulfamid und überschüssigem Succinylchlorid bei 160°) durch Lösen in NH_3 (WOLKOWA, Ж. **2**, 250; *Z.* **1870**, 580). — Nadeln. F: 180°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol. Löslich in kaltem Ammoniak und Alkalicarbonaten. — Entwickelt beim Kochen mit Kali Ammoniak. — $AgC_{11}H_{13}O_4N_2S + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser.

Bernsteinsäure-bis-p-toluolsulfonylamid, N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-succinamid $C_{18}H_{20}O_6N_2S_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. p-Toluolsulfamid und 1 Mol.-Gew. Succinylchlorid erst bei 125—130°, dann bei 150° (WOLKOWA, Ж. **2**, 251; *Z.* **1870**, 580). — Flache Nadeln (aus heißem Alkohol). Unlöslich in siedendem Wasser. — Die Lösung in konz. Ammoniak gibt mit $AgNO_3$ und $BaCl_2$ Niederschläge von $Ag_2C_{18}H_{18}O_6N_2S_2$ bezw. $BaC_{18}H_{18}O_6N_2S_2$.

p-Toluolsulfaminoessigsäure, p-Toluolsulfonylglycin $C_9H_{11}O_4NS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. p-Toluolsulfochlorid mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Glycin und 3 Mol.-Gew. Kalilauge (WALLIN, *Acta Universitatis Lundensis* **28** [1892], 2. Abt., Abhandl. III, S. 3). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 147°; schwer löslich in Äther, leicht in warmem Alkohol und warmem Wasser; 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,827 Tle. Säure (W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,47 \times 10^{-4}$ (LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 459). — Wird von nitrosen Gasen (aus As_2O_3

und Salpetersäure) bei Gegenwart von Äther in die N-Nitrosoverbindung (S. 108) übergeführt (W.). Wird von siedender Salzsäure in Glycin und p-Toluolsulfonsäure gespalten (W.). Die Behandlung mit Salpeterschwefelsäure führt zu [2-Nitro-toluol-sulfonyl-(4)]-glycin und [2.6-Dinitro-toluol-sulfonyl-(4)]-glycin (W.). p-Toluolsulfonylglycin liefert beim 1-stdg. Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wenig 2.5-Dioxo-1.4-di-p-toluolsulfonyl-piperazin (W.). — $NH_4C_9H_{10}O_4NS$. Glimmerähnliche Tafeln. Leicht löslich (W.). — $NaC_9H_{10}O_4NS + H_2O$ (W.). — $KC_9H_{10}O_4NS + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich (W.). — $Cu(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 6H_2O$. Blaugrüne Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (W.). — $AgC_9H_{10}O_4NS$. Glänzende weiße Schuppen. Schwärzt sich am Tageslicht; wird von siedendem Wasser zersetzt (W.). — $Mg(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 8H_2O$. Dünne Prismen (W.). — $Ca(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 4H_2O$. Prismen (W.). — $Ba(C_9H_{10}O_4NS)_2 + H_2O$. Schüppchen. In kaltem Wasser sehr wenig löslich (W.).

Äthylester $C_{11}H_{15}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung des p-Toluolsulfonylglycins (WALLIN, *Acta Univ. Lund.* **28** [1892], 2. Abt., Abhandl. III, S. 9). — Prismen (aus Alkohol). F: 65°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

Amid $C_9H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters mit starkem Ammoniak (W.). — Dicke Prismen (aus Ammoniak). F: 165—166°. Unlöslich in Alkohol, Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak.

α-p-Toluolsulfamino-β-methyl-n-valeriansäure, p-Toluolsulfonyl-isoleucin $C_{13}H_{19}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 141° (korr.) (Quecksilberbad) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **141**, 116; *Bl.* [3] **35**, 969).

N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-äthylendiamin $C_{16}H_{20}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylendiamin und p-Toluolsulfochlorid (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2041). Aus Äthylendibromid und p-Toluolsulfamid in alkal. Lösung (H., M.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 159,5—160,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig.

N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-trimethylendiamin $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Aus Trimethylendiamin und p-Toluolsulfochlorid (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2038). — F: 148°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-propylendiamin $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylendiamin und p-Toluolsulfochlorid (ESCH, MARCKWALD, *B.* **33**, 762). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — $Na_2C_{17}H_{20}O_4N_2S_2$. Krystallmasse. Unlöslich in absol. Alkohol und Äther. Zieht aus der Luft Kohlensäure an; wird von Wasser und auch Alkohol hydrolytisch gespalten.

p-Toluolsulfonsäure-chloramid, N-Chlor-p-toluolsulfamid $C_7H_8O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NHCl$. *B.* Das Kalium- oder Natriumsalz entsteht beim Auflösen von p-Toluolsulfonsäuredichloramid in wäßr. 10%iger Kali- oder Natronlauge (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 153). — $NaC_7H_7O_2NClS + 3H_2O$. Farblose Prismen. Explodiert nach dem Trocknen bei ca. 175—180°. — $KC_7H_7O_2NClS + H_2O$. Vierseitige Platten. Explodiert, entwässert, bei ca. 160—165°.

p-Toluolsulfonsäure-methylchloramid, N-Chlor-N-methyl-p-toluolsulfamid $C_8H_{10}O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NCl\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-methylamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 159). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 82°.

p-Toluolsulfonsäure-äthylchloramid, N-Chlor-N-äthyl-p-toluolsulfamid $C_9H_{12}O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NCl\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-äthylamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 159). — Sechsseitige Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 86°.

p-Toluolsulfonsäure-propylchloramid, N-Chlor-N-propyl-p-toluolsulfamid $C_{10}H_{14}O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-propylamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 159). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 58°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Petroläther.

N.N'-Dichlor-N.N'-di-p-toluolsulfonyl-äthylendiamin $C_{16}H_{18}O_4N_2Cl_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-äthylendiamin in Eisessig mit HOCl (CH., *Soc.* **87**, 387). — Farblose Prismen (aus Chloroform). F: 136°; zersetzt sich bei 200—210°. Ziemlich löslich in Chloroform.

p-Toluolsulfonsäure-dichloramid, N.N-Dichlor-p-toluolsulfamid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NCl_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 152). — Vierseitige farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 83°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

p-Toluolsulfonsäure-bromamid, N-Brom-p-toluolsulfamid $C_7H_8O_2NBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHBr$. *B.* Das Kalium- bezw. Natriumsalz entsteht beim Auflösen von p-Toluolsulfonsäure-dibromamid in warmer $20^0/_0$iger Kali- bezw. Natronlauge (CH., *Soc.* **87**, 164). — $NaC_7H_7O_2NBrS + 3H_2O$. Blaßgelbe Prismen. Das entwässerte Salz zersetzt sich unter schwacher Explosion bei ca. 145—150°. — $KC_7H_7O_2NBrS + 2H_2O$. Blaßgelbe sechsseitige Platten. Zersetzungspunkt des entwässerten Salzes 145—150° (schwache Explosion).

p-Toluolsulfonsäure-methylbromamid, N-Brom-N-methyl-p-toluolsulfamid $C_8H_{10}O_2NBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NBr \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-methylamid in Chloroform und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 169). — Blaßgelbe vierseitige Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 112°; Zersetzungspunkt ca. 160°.

p-Toluolsulfonsäure-äthylbromamid, N-Brom-N-äthyl-p-toluolsulfamid $C_9H_{12}O_2NBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NBr \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-äthylamid in Chloroform und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 169). — Gelbe vierseitige Prismen. F: 113°; Zersetzungspunkt ca. 150°.

N.N'-Dibrom-N.N'-di-p-toluolsulfonyl-äthylendiamin $C_{16}H_{18}O_4N_2Br_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Hellgelbe Platten. F: 165°; zersetzt sich beim weiteren Erhitzen bei ca. 170° unter Rotfärbung; explodiert bei schnellem Erhitzen gegen 180° (CH., *Soc.* **87**, 387).

p-Toluolsulfonsäure-dibromamid, N.N-Dibrom-p-toluolsulfamid $C_7H_7O_2NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NBr_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfamid und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 163). — Orangefarbige Platten (aus Chloroform). F: 104°. Ziemlich löslich in Chloroform.

Di-p-toluolsulfonyl-amin, p.p-Di-toluolsulfimid $C_{14}H_{15}O_4NS_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2NH$. *B.* Aus dem Natriumsalz des p-Toluolsulfamids und p-Toluolsulfochlorids beim Erhitzen auf 180° (Höchster Farbw. D. R. P. 125390; *Frdl.* **6**, 1049; *C.* **1901** II, 1185). — Krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Tri-p-toluolsulfonyl-aminoxyd $C_{21}H_{21}O_7NS_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_3NO$ oder **Tri-p-toluolsulfonyl-amin** $C_{21}H_{21}O_6NS_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_3N$; vgl. dazu KOENIGS, *B.* **11**, 1588. — *B.* Entsteht neben 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 110) aus p-Toluolsulfinsäure und rauchender Salpetersäure oder besser durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in eine wäßrige oder alkoholische Lösung der p-Toluolsulfinsäure (OTTO, v. GRUBER, *A.* **145**, 19). Aus N.N-Di-p-tolylsulfonyl-hydroxylamin durch salpetrige Säure in Eisessig oder Alkohol, ferner durch p-Tolylsulfochlorid in Pyridin, am besten durch p-Toluolsulfinsäure in Eisessig (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **63**, 175; *C.* **1901** I, 455). — Kleine rhombenförmige Tafeln (aus Xylol). F: 190° (O., v. G.), 184° (E. v. M.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig und in heißem absol. Alkohol, leicht in heißem Xylol (O., v. G.; E. v. M.).

N-Nitroso-p-toluolsulfaminoessigsäure $C_9H_{10}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in eine ätherische Suspension von p-Toluolsulfonylglycin (WALLIN, *Acta Universitatis Lundensis* **28** [1892], 2. Abt., Abhandl. III, S. 13). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (Zers.). Kochendes Wasser zersetzt unter Bildung von p-Toluolsulfonylglycin.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des p-Toluolsulfonylglycinäthylesters in Äther mit nitrosen Gasen (W.). — F: 58°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

Acetoxim-p-toluolsulfonat, O-p-Toluolsulfonyl-acetoxim $C_{10}H_{13}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Acetoxim in alkoh. Lösung bei Gegenwart von NaOH (WEGE, *B.* **24**, 3538). — Schuppen (aus Alkohol). F: 89°.

Triazoacetoxim-p-toluolsulfonat, O-p-Toluolsulfonyl-triazoacetoxim $C_{10}H_{12}O_3N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus Triazoacetoxim (Bd. I, S. 661) in Pyridin mittels p-Toluolsulfochlorids (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 85). — Tafeln (aus Petroläther). F: 73°. 1 g löst sich in ca. 100 ccm Petroläther; schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform. Detoniert beim Erhitzen; zersetzt sich beim Aufbewahren.

Triazomethyl-äthyl-ketoxim-p-toluolsulfonat, O-p-Toluolsulfonyl-[triazomethyl-äthyl-ketoxim] $C_{11}H_{14}O_3N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N:C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus Triazomethyl-äthyl-ketoxim (Bd. I, S. 671) und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Pyridin (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 678). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt bei 72° unter Gasentwicklung und Explosion. Ist wenig beständig.

p-Toluolsulfhydroxamsäure, N-p-Toluolsulfonyl-hydroxylamin $C_7H_9O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und alkoh. Hydroxylamin (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **63**, 176; *C.* **1901** I, 455). — Nadeln (aus Benzol). F: 148°. In den meisten Mitteln leicht löslich. — Wird durch Alkalien leicht verseift. Liefert mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin Tri-p-toluolsulfonyl-aminoxyd (?) (S. 108); unter Wasser und auf Zusatz von K_2CO_3 aber p.p-Ditolyldisulfon (Bd. VI, S. 427). — $NaC_7H_8O_3NS$. Weißer Niederschlag.

O.N-Dibenzoyl-N-p-toluolsulfonyl-hydroxylamin, N-Benzoyl-p-toluolsulfhydroxamsäure-benzoat $C_{21}H_{17}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfhydroxamsäure durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonatlösung (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **63**, 177; *C.* **1901** I, 455). — Sechseckige Tafeln. F: 120°.

N.N-Di-p-toluolsulfonyl-hydroxylamin $C_{14}H_{15}O_5NS_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2)_2N\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen des Gemisches von 2 Mol.-Gew. p-toluolsulfinsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in kalte verd. Salzsäure (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **63**, 173; *C.* **1901** I, 455). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. — Wird durch Natronlauge gespalten. Liefert in Alkohol oder Eisessig mit salpetriger Säure oder in Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid oder in Eisessig mit p-Toluolsulfinsäure Tri-p-toluolsulfonyl-aminoxyd (?) (S. 108).

O-Benzoyl-N.N-di-p-toluolsulfonyl-hydroxylamin $C_{21}H_{19}O_6NS_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2)_2N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N-Di-p-toluolsulfonyl-hydroxylamin durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Pottaschelösung (E. v. M., *J. pr.* [2] **63**, 174; *C.* **1901** I, 455). — Rhomboeder (aus Alkohol). F: 186°.

Tri-p-toluolsulfonyl-aminoxyd (?) $C_{21}H_{21}O_7NS_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2)_3NO$ (?) siehe S. 108.

Substitutionsprodukte der p-Toluolsulfonsäure.

2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_3ClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) durch Erwärmen mit wäßr. Alkalien (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 133000; *C.* **1902** II, 313). Beim mehrstündigen Erhitzen des Amids (s. u.) mit HCl auf 150° (LIMPRICHT, PAYSAN, *A.* **221**, 212). Aus 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 764). — Braunes, nicht krystallisierbares Öl. — Liefert bei der Nitrierung hauptsächlich die (nicht näher beschriebene) 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58). Beim Kochen mit 80%iger Schwefelsäure entsteht 2-Chlor-toluol (G. f. ch. I.). Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit 35% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 150° entstehen 6-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.4) und wenig 6-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.4) (W., B.). — $NaC_7H_6O_3ClS + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. Mäßig löslich in Wasser (W., B.). — $KC_7H_6O_3ClS$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und 95%igem Alkohol (LI., P.). — $KC_7H_6O_3ClS + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. Mäßig löslich in Wasser (W., B.). — $Ba(C_7H_6O_3ClS)_2$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (LI., P.). — $Ba(C_7H_6O_3ClS)_2 + H_2O$. Schuppen. Mäßig löslich in Wasser (W., B.).

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid durch Chlor bei Gegenwart von Chlorüberträgern bei 70—120° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 133000; *C.* **1902** II, 313). — Prismen (aus Petroläther). F: 38° (G. f. ch. I.), 37°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 764). — Gibt mit Ammoniak das Amid (s. u.) (LIMPRICHT, PAYSAN, *A.* **221**, 213; G. f. ch. I.). Beim Kochen mit 80%iger Schwefelsäure entsteht 2-Chlor-toluol (G. f. ch. I.).

Amid $C_7H_8O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Zersetzung der [aus 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4)-amid und salpetriger Säure erhältlichen] Diazoaminoverbindung $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$ (Syst. No. 2237) mit Salzsäure (LIMPRICHT, PAYSAN, *A.* **221**, 212). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 134° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 765), 135°; schwer löslich in Wasser (L., P.).

2.5-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_3Cl_2S = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-toluol beim Schütteln mit 10% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure bei 60—70° (WYNNE, *Soc.* **61**, 1050). Durch Nitrieren von 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) (s. o.) und Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58). — Dünne Blättchen. — Salze: W. $NaC_7H_5O_3Cl_2S + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. In Wasser leichter löslich als das Kaliumsalz. — $KC_7H_5O_3Cl_2S$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5O_3Cl_2S)_2 + H_2O$. Nädelchen und Täfelchen.

Chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot SO_2Cl$. Große Tafeln (aus Ligroin), Platten (aus Äther). F: 45—46° (COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1131); 43°; sehr leicht löslich in Ligroin (WYNNE, *Soc.* **61**, 1052).

Amid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 191° (WYNNE, *Soc.* **61**, 1053), 191—192° (COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1131).

2-Brom-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_3BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (HAYDUCK, *A.* **172**, 205). Nadeln. — $KC_7H_6O_3BrS$. — $Ba(C_7H_6O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_7H_6O_3BrS)_2 + 2^1/_2H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_7H_6O_2ClBrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Brom-toluol-sulfonsäure-(4) beim Erhitzen mit PCl_5 (HAYDUCK, *A.* **172**, 206). — Krystallmasse. F: 54°.

Amid $C_7H_8O_2NBrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen des Chlorids mit wäßr. Ammoniak (HAYDUCK, *A.* **172**, 207). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 151°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2.3.5-Tribrom-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_5O_3Br_3S = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) durch Diazotieren und Erwärmen der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure (HAYDUCK, *A.* **174**, 354) oder Behandlung der Diazoverbindung mit Kupferbromür (CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 77). — Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (C., I.). — Bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf in Gegenwart von Schwefelsäure entsteht 2.3.5-Tribrom-toluol (C., I.). — $KC_7H_4O_3Br_3S$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (H.). — $Ba(C_7H_4O_3Br_3S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Warzen (aus heißem Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (H.).

Chlorid $C_7H_4O_2ClBr_3S = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_2Cl$. Öl (HAYDUCK, *A.* **174**, 355).

Amid $C_7H_6O_2NBr_3S = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) beim anhaltenden Kochen mit konz. Ammoniak (H., *A.* **174**, 355). — Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2), wenn man ein Gemisch gleicher Volume Toluol und rauchender Schwefelsäure 12 Stdn. stehen läßt und dann zuerst tropfenweise, später in etwas größeren Mengen unter Umschütteln Salpetersäure (D: 1,5) zufügt, bis keine Temperaturerhöhung mehr stattfindet; man trennt die Säuren in Form ihrer Calciumsalze; das Salz der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) ist das schwerer lösliche (SCHWANERT, *A.* **186**, 349). Aus 2-Nitro-toluol mit rauchender, 8% Anhydrid enthaltender H_2SO_4 (BEK, *Z.* **1869**, 209; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 18; KORNATZKI, *A.* **221**, 180; HOLLEMAN, *R.* **24**, 198). Aus p-Toluol-sulfinsäure und rauchender Salpetersäure, neben dem Tri-p-toluolsulfonyl-aminoxyd (?) (S. 108) (OTTO, v. GRUBER, *A.* **145**, 19; vgl. BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 19). Beim Nitrieren von p-Toluolsulfonsäure (BEK, *Z.* **1869**, 210; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 18). Durch Eintragen von p-toluolsulfonsaurem Natrium in eine Mischung von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (D: 1,4) (FICHTER, BERNOULLI, *B.* **42**, 4309). — Gibt mit Natronlauge in wäßr. Lösung unter Aufschäumen 2-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1928) (KALLE & Co., D. R. P. 138188; *C.* **1903** I, 371). Bei der Elektrolyse in konz. Schwefelsäure entsteht 6-Amino-3-oxy-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1926) (GATTERMANN, *B.* **27**, 1938). — $NH_4C_7H_6O_5NS$. Farblose Nadeln (aus siedendem Wasser, Alkohol oder NH_3). F: 225° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1041; *B.* **34**, 2993). — $NaC_7H_6O_5NS + H_2O$. Blättchen (aus Wasser), die im Exsiccator verwittern (FI., BER.). — Kaliumsalz. Wasserfreie Blättchen (Ho.). — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2 + 2H_2O$. Schuppen. 100 Tle. Wasser von 19,5° lösen 0,577 Tle. wasserfreies Salz (BEI., KU.). — $Pb(C_7H_6O_5NS)_2 + 2H_2O$. 100 Tle. Wasser von 18° lösen 0,761 Tle. wasserfreies Salz (BEI., KU.).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-phenylester $C_{13}H_{11}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (S. 111) und Phenol in Pyridin (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **27**, 745; *B.* **35**, 1443). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 59—60°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, löslich in heißem Alkohol und Ligroin.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_{10}O_7N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefelsäure auf ein Gemisch von p-Toluolsulfonsäure-phenylester und Kaliumnitrat bei 10—25° (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 91314; *Frdl.* **4**, 40). Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (S. 111) und 4-Nitro-phenol in wäßr. Lösung in Gegenwart von Soda auf dem Wasserbade (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1045; *B.* **34**, 2997). — Farblose Nadeln. F: 113—114° (RE., CR.), 115° (G., M. & CA.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Ligroin (RE., CR.). — Wird durch Natronlauge bei etwa 100° in 4-Nitro-phenol und 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) gespalten (G., M. & CA.).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-o-tolylester $C_{14}H_{13}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Weiße Nadeln. F: 68—69° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **27**, 746; *B.* **35**, 1444).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-ester[1]) $C_{14}H_{12}O_7N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von p-Toluolsulfonsäure-o-tolylester mit Salpetersäure (D: 1,518) bei 25—30° (R., C., *Bl.* [3] **27**, 746; *B.* **35**, 1444). — F: 108—109° (R., C.). — Liefert durch Verseifen mit alkoh. Kali 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) und 5-Nitro-2-oxy-toluol (R., *B.* **45** [1912], 1450).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-m-tolylester $C_{14}H_{13}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 63° (R., C., *Bl.* [3] **27**, 746; *B.* **35**, 1444).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-tolylester $C_{14}H_{13}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 95° (R., C., *Bl.* [3] **27**, 746; *B.* **35**, 1444).

Resorcin-bis-[2-nitro-toluol-sulfonat-(4)] $C_{20}H_{16}O_{10}N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot O]_2C_6H_4$. *B.* Bei ca. 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Resorcin und 2 Mol.-Gew. 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid in äther. Lösung bei Gegenwart von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Na_2CO_3 und Wasser (R., C., *Bl.* [3] **25**, 1045; *B.* **34**, 2997). — Farblose Säulen (aus Alkohol oder Aceton-Alkohol). F: 136°. Löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Alkali.

Nitroresorcin-bis-[2-nitro-toluol-sulfonat-(4)] $C_{20}H_{15}O_{12}N_3S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot O]_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus Resorcin-bis-[2-nitro-toluol-sulfonat-(4)] beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung (R., C., *Bl.* [3] **25**, 1046; *B.* **34**, 2998). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_7H_6O_4NClS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-toluol mit 2 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 89997; *Frdl.* **4**, 39). Aus dem Natriumsalz (OTTO, v. GRUBER, *A.* **145**, 23; FICHTER, BERNOULLI, *B.* **42**, 4309) oder Kaliumsalz (WOLKOWA, Ж. **2**, 169; *Z.* **1870**, 325) der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) beim Erwärmen mit PCl_5. Aus 10 g p-Toluolsulfochlorid durch Einw. eines Gemenges von 20 g Salpetersäure (D: 1,518) und 30 g konz. Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1040; *B.* **34**, 2992). Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid und Chlorsulfonsäure (LIMPRICHT, JAWOROWICZ, *B.* **18**, 2173). — Tafeln (aus Äther). F: 34° (F., B.), 36° (HESS, *B.* **14**, 489; R., CR.). — Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht 4-Mercapto-2-amino-1-methyl-benzol (Syst. No. 1855) (F., B.), ebenso mit Zinn und Salzsäure (HESS). Natriumamalgam in Äther reduziert zu 2-Nitro-toluol-sulfinsäure-(4) (O., v. G.).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid $C_7H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Ammoniumcarbonat (WOLKOWA, Ж. **2**, 169; *Z.* **1870**, 325). Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid mit wäßr. Ammoniak (OTTO, v. GRUBER, *A.* **145**, 23) in der Wärme (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1040; *B.* **34**, 2993; FICHTER, BERNOULLI, *B.* **42**, 4309). — Säulen oder Blättchen (aus Wasser). F: 142,5° (HOLLEMAN, *R.* **24**, 198), 143° (FI., BE.), 144° (W.; RE., CR.). Löslich in siedendem Wasser und heißem Alkohol (O., v. G.; W.). — Einw. von rauchender Salpetersäure auf 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid: RE., CR. Geht beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid über (LIMPRICHT, JAWOROWICZ, *B.* **18**, 2173).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-methylamid $C_8H_{10}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Methylamin (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 160). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 93°.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-äthylamid $C_9H_{12}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Äthylamin (CH., *Soc.* **87**, 160). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 87°.

[2-Nitro-toluol-sulfonyl-(4)]-aminoessigsäure, [2-Nitro-toluol-sulfonyl-(4)]-glycin $C_9H_{10}O_6N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid, 1 Mol.-Gew. salzsaurem Glycin und 3 Mol.-Gew. Kalilauge beim Erwärmen (WALLIN, *Acta Universitatis Lundensis* **28** [1892], 2. Abt., Abhandl. III, S. 17). Aus p-Toluolsulfonylglycin und Salpeterschwefelsäure, neben [2.6-Dinitro-toluol-sulfonyl-(4)]-glycin (W.). — Nadeln (aus Wasser) mit 1 H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 135° bis 136°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird von $KMnO_4$ in 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid übergeführt. — $Mg(C_9H_9O_6N_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser. — $Ba(C_9H_9O_6N_2S)_2 + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle. Schwer löslich.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_6N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der Säure (W.). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in Wasser.

---

[1]) Formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von REVERDIN, *B.* **45**, 1450.

Amid $C_9H_{11}O_5N_3S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester und Ammoniak (W.). — F: 180°. Schwer löslich in Wasser.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chloramid, N-Chlor-[2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid] $C_7H_7O_4N_2ClS = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NHCl$. *B.* Das Kaliumsalz (s. u.) entsteht beim Auflösen von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-dichloramid in warmer $10^0/_0$iger Kalilauge (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 155). — $KC_7H_6O_4N_2ClS + xH_2O$. Blaßgelbe Platten. Explodiert, entwässert, bei ca. 160°.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-methylchloramid, N-Chlor-N-methyl-[2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid] $C_8H_9O_4N_2ClS = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NCl\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-methylamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 160). — Blaßgelbe vierseitige Prismen (aus Chloroform). F: 90°. Ziemlich löslich in Chloroform.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-äthylchloramid, N-Chlor-N-äthyl-[2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid] $C_9H_{11}O_4N_2ClS = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NCl\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-äthylamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 160). — Blaßgelbe vierseitige Platten (aus Alkohol). F: 76°.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-dichloramid, N.N-Dichlor-[2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid] $C_7H_6O_4N_2Cl_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NCl_2$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 155). — Blaßgelbe vierseitige Prismen (aus Chloroform). F: 101°.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-methylbromamid, N-Brom-N-methyl-[2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid] $C_8H_9O_4N_2BrS = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-methylamid in Chloroform und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 170). — Gelbe sechsseitige Prismen (aus Chloroform). F: 117°; wird bei weiterem Erhitzen rot und zersetzt sich bei ca. 180°.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-äthylbromamid, N-Brom-N-äthyl-[2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid] $C_9H_{11}O_4N_2BrS = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NBr\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-äthylamid in Chloroform und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 170). — Blaßgelbe Rhomben. F: 96°.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-dibromamid, N.N-Dibrom-[2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid] $C_7H_6O_4N_2Br_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NBr_2$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 167). — Orangefarbige vierseitige Prismen (aus Chloroform). F: 142—143°. Schwer löslich in Chloroform.

2 oder **6-Brom-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)** $C_7H_6O_5NBrS = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen des Bariumsalzes der 2-Brom-toluol-sulfonsäure-(4) in Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung (HAYDUCK, *A.* **174**, 347). Aus 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Kochen der erhaltenen Nitro-diazo-Verbindung mit Bromwasserstoffsäure (H., *A.* **172**, 219). — Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., *A.* **174**, 347). — Durch Reduktion mit H_2S zu Bromaminotoluolsulfonsäure und Elimination des Broms wird 3-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) erhalten (H., *A.* **174**, 349). — $Ba(C_7H_5O_5NBrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (H., *A.* **172**, 220).

Chlorid $C_7H_5O_4NClBrS = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Zusammenreiben des Kaliumsalzes der 2 oder 6-Brom-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4) mit PCl_5 (H., *A.* **174**, 348). — Krystallinische Masse (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 220°; verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Amid $C_7H_7O_4N_2BrS = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des Chlorids (s. o.) mit konz. Ammoniak (H., *A.* **174**, 348). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 200°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kochendem Alkohol.

2.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_7N_2S = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot SO_3H$. *B.* Man löst 200 g Toluol im gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure, versetzt mit 1 kg Salpetersäure (D: 1,52), kocht einige Stunden und destilliert die Salpetersäure dann ab (SCHWANERT, *A.* **186**, 353; MARCKWALD, *A.* **274**, 349). Durch vorsichtiges Eintragen von 25 g gepulvertem p-Toluolsulfochlorid in ein Gemenge von 50 g rauchender Salpetersäure (D: 1,518) und 75 g konz. Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1043; *B.* **34**, 2995). Durch Eintragen von Natriumnitrat in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung des p-Toluolsulfochlorids in konz. Schwefelsäure (RE., CR.). — Blaßgelbe wasserhaltige Krystalle. Erweicht bei 110°, verliert bei 140° Krystallwasser und schmilzt bei 165°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHW.). — Bei der Reduktion mit Schwefelammonium wird 6-Nitro-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) gebildet (MAR.). — $NH_4C_7H_5O_7N_2S$. Säulen. Löslich in 24 Tln. Wasser von 18° (SCHW.). — $KC_7H_5O_7N_2S$. Blättchen (aus heißem

Alkohol). Löslich in 191 Tln. Wasser von 14,5° und in 1190 Tln. 94%igem Alkohol bei 22° (SCHW.). — $Cu(C_7H_5O_7N_2S)_2 + 4H_2O$. Hellgrünblaue Säulen. Verliert das Krystallwasser erst bei 160° (SCHW.). — $Ca(C_7H_5O_7N_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Blätter. Löslich in Wasser (SCHW.). — $Ba(C_7H_5O_7N_2S)_2 + 4H_2O$. Flache Nadeln oder Säulen. Löslich in 35 Tln. Wasser von 17°, weniger leicht in Alkohol und Äther (SCHW.). — $Pb(C_7H_5O_7N_2S)_2 + 2H_2O$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 22; SCHW.). Säulen. — $Pb(C_7H_5O_7N_2S)_2 + 3H_2O$ (BEIL., KUHL.; SCHW.). Schuppen.

Chlorid $C_7H_5O_6N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 2.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 150° (SCHWANERT, *A.* **186**, 359). — Nadeln oder lange rhombische Säulen (aus heißem Äther). Erweicht bei 123° und schmilzt bei 125° (SCHW.). — Liefert mit NH_4SH 2.6-Diamino-toluol-thiosulfonsäure-(4) $CH_3 \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot SO_2 \cdot SH$ (Syst. No. 1923) (PERL, *B.* **18**, 67). Mit Zinkstaub in Alkohol entsteht 2.6-Dinitro-toluol-sulfinsäure-(4) (P.).

Amid $C_7H_7O_6N_3S = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) beim Übergießen mit konz. wäßr. Ammoniak (SCHWANERT, *A.* **186**, 359). — Krystallblätter (aus NH_3-haltigem Wasser). F: 203°.

[2.6 - Dinitro - toluol - sulfonyl - (4)] - aminoessigsäure, [2.6 - Dinitro - toluol - sulfonyl-(4)]-glycin $C_9H_9O_8N_3S = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluolsulfonylglycin, rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bei 100° (WALLIN, *Acta Universitatis Lundensis* **28** [1892], 2. Abt., Abhandl. III, S. 20). — Schüppchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Schwer löslich in warmem Wasser. — $Ba(C_9H_8O_8N_3S)_2 + 3H_2O$. Undeutliche Krystalle. Sehr wenig löslich in warmem Wasser.

2-Azido-toluol-sulfonsäure-(4), 2-Triazo-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_3N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(N_3) \cdot SO_3H$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 2-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(4) mit einer wäßr. Lösung von 2-Diazo-toluol-sulfonsäure-(4) (LIMPRICHT, *B.* **21**, 3417). — Gleicht der 4-Azido-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 93).

p-Toluolthiosulfonsäure und Derivate.

p-Toluolthiosulfonsäure $C_7H_8O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SH$. *B.* Beim Eintragen einer alkoh. Jodlösung in die wäßr. Lösung äquimolekularer Mengen von p-toluolsulfinsaurem Natrium und Natriumsulfid (OTTO, TROEGER, *B.* **24**, 1133). Beim Erwärmen von p-toluolsulfinsaurem Alkali mit Schwefel (WAHLSTEDT, *Acta Univers. Lund.* **16** [1879/80], 2. Abt., Abhandl. II, S. 9; OTTO, *B.* **15**, 129; vgl. TROEGER, LINDE, *Ar.* **239**, 124). Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf wäßr. Lösungen von Alkalisulfiden oder -hydrosulfiden (BLOMSTRAND, *B.* **3**, 963; *Öf. Sv.* **1871**, 135; WAHLSTEDT; T., L.; GUTMANN, *Fr.* **47**, 297). — *Darst.* Zu einer konz. Lösung von Natriumsulfid setzt man in kleinen Anteilen etwas weniger als die berechnete Menge p-Toluolsulfochlorid, bringt den zunächst ausfallenden, hauptsächlich aus Schwefel bestehenden Niederschlag durch Erwärmen größtenteils in Lösung und filtriert, worauf das Natriumsalz der p-Toluolthiosulfonsäure auskrystallisiert, das man durch Krystallisation aus Alkohol reinigt (WAHLSTEDT). — p-Toluolthiosulfonsäure zerfällt, aus den Salzen durch Salzsäure abgeschieden, in p-Toluolsulfinsäure und Schwefel (BL.). Salzbildung mit verschiedenen Alkaloiden und organischen Basen: T., L., *Ar.* **239**, 125. Beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit Kalilauge entsteht eine citronengelbe Lösung, aus der sich p-toluolsulfinsaures Salz isolieren läßt (OTTO, TROEGER, *B.* **24**, 494); Mechanismus dieser Reaktion: G., *B.* **41**, 3353; FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3821. Auch beim Kochen des Natriumsalzes, gelöst in Alkohol, mit Natriumsulfidlösung entsteht p-toluolsulfinsaures Salz (G., *B.* **41**, 3355), desgleichen beim Eindampfen des Natriumsalzes mit alkal. Natriumarsenitlösung (G., *B.* **41**, 3351) oder alkal. Kaliumcyanidlösung (G., *Fr.* **47**, 295, 299; *B.* **41**, 3352). Das Kalium- bezw. Natriumsalz liefert in wäßr. Lösung mit Jod-Jodkalium-Lösung oder mit alkoholischer Jodlösung wechselnde Mengen von Di-p-toluolsulfonyl-sulfid (S. 114), Di-p-toluolsulfonyl-disulfid und Di-p-toluolsulfonyl-trisulfid (OTTO, TROEGER, *B.* **24**, 1126; G., *Fr.* **47**, 297). Bei der Einw. von Chlor auf die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes werden neben diesen Verbindungen beträchtliche Mengen von p-Toluolsulfochlorid gebildet (O., T., *B.* **24**, 1134). Das Kaliumsalz liefert, suspendiert in CCl_4, mit S_2Cl_2 Di-p-toluolsulfonyl-tetrasulfid (S. 114), mit SCl_2 Di-p-toluolsulfonyl-trisulfid (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 128, 131). Das Kaliumsalz bildet beim Kochen mit Äthylbromid und Alkohol Äthyl-p-tolyl-disulfoxyd (Bd. VI, S. 425)[1] (OTTO, *B.* **15**, 129). Mit Äthylenbromid entsteht entsprechend Äthylen-bis-p-tolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 426)[1] (O., RÖSSING, *B.* **20**, 2087; O., HEYDECKE, *B.* **25**, 1478). Bei der Einw. von Chlorameisensäureester auf das in Alkohol verteilte Kaliumsalz unter Neutralisierung mit K_2CO_3

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

entstehen CO_2, p-Toluolsulfinsäure-äthylester, p.p-Ditolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 425)[1]) und Di-p-toluolsulfonyl-trisulfid (O., R., *B.* **24**, 1148). Bei der Einw. von α-Chlor-acetessigsäure-äthylester auf p-toluolthiosulfonsaures Kalium in alkoh. Lösung wird [α-Carbäthoxy-acetonyl]-p-tolyl-disulfoxyd (p-Tolylthiosulfonacetessigester, Bd. VI, S. 426)[1]) gebildet (T., EWERS, *Ar.* **238**, 312). Läßt man Jod-Jodkalium-Lösung auf eine wäßr. Lösung äquimolekularer Mengen von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und p-toluolsulfinsaurem Kalium einwirken, so entsteht Di-p-toluolsulfonyl-sulfid (s. u.) (O., T., *B.* **24**, 1131).

$NH_4C_7H_7O_2S_2 + 1 H_2O$. Blätter (aus Alkohol). Zersetzt sich nicht bei 100° (WAHLSTEDT, *Acta Univers. Lund.* **16** [1879/80], 2. Abt., Abhandl. II). — $NaC_7H_7O_2S_2$. Rechteckige Tafeln (aus absol. Alkohol) (GUTMANN, *Fr.* **47**, 297). — $NaC_7H_7O_2S_2 + H_2O$. Vierseitige Tafeln. Monoklin prismatisch (WEIBULL, *Z. Kr.* **15**, 254; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 424). — $NaC_7H_7O_2S_2 + 2 H_2O$. Dünne Blätter (BLOMSTRAND, *B.* **3**, 963; *Öf. Sv.* **1871**, 136), Tafeln (aus Alkohol) (WAH.). Erleidet bei 120° keine Zersetzung (WAH.). Leicht löslich in Wasser (WAH.). Die verdünnte wäßr. Lösung zersetzt sich an der Luft unter Bildung von Schwefel und sulfinsaurem Salz (WAH.; G.). — $KC_7H_7O_2S_2$. Krystallpulver (aus absol. Alkohol) (OTTO, RÖSSING, *B.* **20**, 2087 Anm. 2 [vgl. dazu O., HEYDECKE, *B.* **25**, 1477 Anm. 2]; G.). — $KC_7H_7O_2S_2 + H_2O$. Sehr krystallisationsfähig (BL.). Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **24**, 299; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 424). Ziemlich schwer löslich in Wasser (BL.; WAH.). — $2 CuC_7H_7O_2S_2 + KC_7H_7O_2S_2$ (OTTO, RÖSSING, *B.* **24**, 3878). — $AgC_7H_7O_2S_2 + H_2O$. Schwer lösliche Nadeln (BL.). — $Ba(C_7H_7O_2S_2)_2 + 5 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in absol. Alkohol, leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Aufbewahren (WAH.). — $Cd(C_7H_7O_2S_2)_2 + KC_7H_7O_2S_2 + H_2O$. Seidenglänzende Krystalle, zu Rosetten vereinigt. In sehr kaltem Wasser unzersetzt löslich (WAH.). — Guanidinsalz $CH_5N_3 + C_7H_8O_2S_2$. Blättchen (TROEGER, LINDE, *Ar.* **239**, 137).

p-Toluolthiosulfonsäure-äthylester $C_9H_{12}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 425 aufgeführte Äthyl-p-tolyl-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

p-Toluolthiosulfonsäure-p-tolylester $C_{14}H_{14}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 425 aufgeführte p.p-Ditolyldisulfoxyd diese Konstitution [1]).

Äthylenglykol-bis-[p-toluolthiosulfonat] $C_{16}H_{18}O_4S_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 426 aufgeführte Äthylen-bis-p-tolyldisulfoxyd diese Konstitution [1]).

p-Toluolthiosulfonsäure-[α-carbäthoxy-acetonyl]-ester („p-Tolylthiosulfonacetessigester") $C_{13}H_{16}O_5S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 426 aufgeführte [α-Carbäthoxy-acetonyl]-p-tolyl-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

Di-p-toluolsulfonyl-sulfid $C_{14}H_{14}O_4S_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2S$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und SCl_2 (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 124). Entsteht in kleiner Menge neben anderen Verbindungen beim Eintragen von Jod (gelöst in KI) in eine wäßr. Lösung von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium (OTTO, TROEGER, *B.* **24**, 1128). Wird leichter rein erhalten durch Eintragen von Jod (gelöst in KI) in ein Gemisch aus p-toluolthiosulfonsaurem und p-toluolsulfinsaurem Kalium (O., T., *B.* **24**, 1130). — Nadeln (aus Eisessig), Tafeln (aus Ligroin). Monoklin (BRUGNATELLI, *B.* **24**, 1136). F: 133—134° (O., T.), 136°; löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther (T., H.).

Di-p-toluolsulfonyl-disulfid $C_{14}H_{14}O_4S_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2S_2$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einw. von Jod auf p-toluolthiosulfonsaures Kalium (OTTO, TROEGER, *B.* **24**, 1127). Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und S_2Cl_2 in kaltem CCl_4 (T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 117). — Nadeln. F: 109° (O., T.). Zerfällt beim Kochen mit Eisessig in Di-p-toluolsulfonyl-sulfid und Di-p-toluolsulfonyl-trisulfid (O., T.; T., H.).

Di-p-toluolsulfonyl-trisulfid $C_{14}H_{14}O_4S_5 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2S_3$. *B.* Aus p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und SCl_2 (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 131). — Pyramidenförmige Krystalle (aus Eisessig). F: 180° (T., H.), 180—182° (O., T., *B.* **24**, 1128). Leicht löslich in Benzol, schwer in Methylalkohol, unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther (O., T.; T., H.). — Wird von Zink und Salzsäure zu p-Thiokresol reduziert, beim Kochen mit Eisessig und Silberpulver entstehen p-Toluolsulfonsäure und p.p-Ditolyldisulfoxyd [1]) (O., T.).

Di-p-toluolsulfonyl-tetrasulfid $C_{14}H_{14}O_4S_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2S_4$. *B.* Aus p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und S_2Cl_2 in CCl_4 (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 128). — Nadeln (aus Eisessig). F: 108°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

4. ***Derivate von Toluol-eso-sulfonsäuren*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.***

3-Chlor-toluol-sulfonsäure-(x) $C_7H_7O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B.* Man schüttelt 60 g 3-Chlor-toluol mit 180 g reiner 100%iger Schwefelsäure und erhitzt einige Minuten im Wasserbad auf 70° (WYNNE, *Soc.* **61**, 1075). — $NaC_7H_6O_3ClS + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (POPE, *Soc.* **61**, 107; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 425). — $KC_7H_6O_3ClS$. Dünne Tafeln. Monoklin (P.). — $Ba(C_7H_6O_3ClS)_2 + H_2O$. Schuppen (W.).

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Petroläther). F: 53°; leicht löslich in siedendem Petroläther (WYNNE, *Soc.* **61**, 1078).

Amid $C_7H_8O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Sehr kleine Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 182° (WYNNE, *Soc.* **61**, 1078).

5.6-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(2) oder 2.3-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_3Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-toluol und rauchender Schwefelsäure, neben 5.6-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 95) (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58; vgl. dagegen COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1129).

Chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Sehr leicht lösliche Nadeln. F: 45° (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58).

Amid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 221° (W., G., *Chem. N.* **72**, 58), 222° (C., D., *Soc.* **79**, 1117, 1129).

2.6-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3 oder 4) $C_7H_6O_3Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-toluol durch Sulfurierung (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58) mit rauchender Schwefelsäure (COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1133).

Chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Nadeln. F: 60° (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58).

Amid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 204° (W., G., *Chem. N.* **72**, 58; COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1133).

3.4-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(2) oder 4.5-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(2) oder 4.5-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_3Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Schütteln von 3.4-Dichlor-toluol mit der dreifachen Menge Schwefelsäure (von 5% Anhydridgehalt) (WYNNE, *Soc.* **61**, 1060; vgl. COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1133). — Nädelchen (W.). — Salze: W. $NaC_7H_5O_3Cl_2S + H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $KC_7H_5O_3Cl_2S$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_7H_5O_3Cl_2S)_2 + 2(?)H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Petroläther). Monoklin (W.). F: 81° (C., D., *Soc.* **79**, 1133), 82°; ziemlich schwer löslich in Petroläther (W., *Soc.* **61**, 1062).

Amid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 190—191° (C., D., *Soc.* **79**, 1133), 189° (W., *Soc.* **61**, 1062).

3.5-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(2 oder 4) $C_7H_6O_3Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von 3.5-Dichlor-toluol (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58; COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1134).

Chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Petroläther). F: 44—45° (C., D., *Soc.* **79**, 1134), 45°; sehr leicht löslich (W., G., *Chem. N.* **72**, 58).

Amid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (W., G., *Chem. N.* **72**, 58), 168—169° (C., D., *Soc.* **79**, 1134).

4.5.6-Trichlor-toluol-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_7H_5O_3Cl_3S = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht in überwiegender Menge neben wenig der im folgenden Artikel beschriebenen isomeren Säure beim Behandeln von 2.3.4-Trichlor-toluol mit rauchender Schwefelsäure (SEELIG, *A.* **237**, 136). — Spaltet bei ca. 210° die Sulfogruppe ab. — $NaC_7H_4O_3Cl_3S + 4^1/_2H_2O$. Feine Nadeln oder Blättchen. Verliert an der Luft $3^1/_2H_2O$.

4.5.6-Trichlor-toluol-sulfonsäure-(3 oder 2) $C_7H_5O_3Cl_3S = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot SO_3H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Spaltet bei ca. 210° die Sulfogruppe ab (SEELIG, *A.* **237**, 136, 137). — $NaC_7H_4O_3Cl_3S + H_2O$. Blättchen.

2-Jod-toluol-sulfonsäure-(x) von Mabery, Palmer $C_7H_7O_3IS = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot SO_3H$ (vielleicht identisch mit der folgenden Sulfonsäure). *B.* Aus 2-Jod-toluol und SO_3 zuerst in der Kälte, dann unter Erwärmen (MABERY, PALMER, *Am.* **6**, 170). — Öl. Wird bei 0° nicht fest. — $Ca(C_7H_6O_3IS)_2 + 2^1/_2H_2O$. — $Ba(C_7H_6O_3IS)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Pb(C_7H_6O_3IS)_2 + 2H_2O$.

2-Jod-toluol-sulfonsäure-(x) von Neumann $C_7H_7O_3IS = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot SO_3H$ (vielleicht identisch mit der vorhergehenden Sulfonsäure). *B.* Man erwärmt 25 g 2-Jod-toluol mit 25 g Schwefelsäure (D: 1,840) 4 Stdn. auf dem Wasserbade, gießt nach 12-stdg. Stehen in Wasser, trennt vom abgeschiedenen Öl und versetzt die wäßrig-schwefelsaure Lösung mit Barythydrat (NEUMANN, *A.* **241**, 59). — $Ba(C_7H_6O_3IS)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3-Nitro-toluol-sulfonsäure-(x) $C_7H_7O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Lösen von 3-Nitro-toluol in rauchender Schwefelsäure, anscheinend neben Isomeren (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 27)[1]). — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2 + 2H_2O$. Warzen. 100 Tle. Wasser von 17,5° lösen 1,145 Tle. wasserfreies Salz. — $Pb(C_7H_6O_5NS)_2 + 2^1/_2$ oder $3H_2O$. Kleine Körner. Enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure $1^1/_2 H_2O$. 100 Tle. Wasser von 18° lösen 3,62 Tle. des wasserfreien Salzes.

5. ***1-Methyl-benzol-sulfonsäure-(1¹), Toluol-sulfonsäure-(1¹), Toluol-ω-sulfonsäure, „Benzylsulfonsäure"*** $C_7H_8O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Kochen von Benzylchlorid mit einer konz. wäßr. Lösung von Kaliumsulfit (BÖHLER, *A.* **154**, 50) oder Natriumsulfit (MOHR, *A.* **221**, 216). Durch Kochen von Benzylchlorid mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$, Natronlauge und etwas Zinkstaub, neben Dibenzylsulfon (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3319). Bei der Oxydation von Dibenzyldisulfid (Bd. VI, S. 465) mit Salpetersäure in geringer Ausbeute (BARBAGLIA, *B.* **5**, 688). Beim Erhitzen von Methylbenzyl-keton (Bd. VII, S. 303) mit konz. Schwefelsäure (KREKELER, *B.* **19**, 2625). — *Darst.* Man kocht (unter Rückfluß) 250 g gepulvertes krystallisiertes Natriumsulfit mit 125 g Benzylchlorid und 200 ccm 10%iger Natronlauge $1^1/_2$ Stdn., destilliert mit Wasserdampf Benzylalkohol und überschüssiges Benzylchlorid ab; den Rückstand dampft man ein, wobei sich das Natriumsalz ausscheidet, das man aus Alkohol umkrystallisiert (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3312). — Die freie Säure bildet sehr hygroskopische Krystalle (Bö.). Elektrolytische Dissoziation: BONOMI DA MONTE, ZOSO, *G.* **27** II, 472, 474. — Bei der Einw. von Chlor auf die kalte wäßr. Lösung des benzylsulfonsauren Natriums entstehen 2- und 4-Chlorbenzylsulfonsäure (S. 117), in der Hitze entstehen 2.5-Dichlor-benzylsulfonsäure (S. 117) und die nicht näher beschriebenen 2.4- und 3.4-Dichlor-benzylsulfonsäuren (Höchster Farbw., D. R. P. 146946; *C.* **1904** I, 66). Beim Schmelzen des benzylsulfonsauren Kaliums mit Kali werden Toluol, Benzol, Kaliumbenzoat, Kaliumsulfit und eine aus Alkohol in Blättchen krystallisierende, mit Wasserdampf nicht flüchtige Verbindung vom Schmelzpunkt 110° gebildet (OTTO, LÜDERS, *B.* **13**, 1288). Bei der trockenen Destillation des Natriumsalzes entstehen Benzaldehyd, SO_2, Benzoesäure, Stilben, Schwefel und Thionessal $S\begin{matrix} \diagup C(C_6H_5):C(C_6H_5) \\ \diagdown C(C_6H_5):C(C_6H_5) \end{matrix}$ (Syst. No. 2377) (F., DE S. P.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit PCl_5 entstehen Benzylchlorid, $SOCl_2$ und $POCl_3$ (BARB., *B.* **5**, 272). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit KCN wird Benzylcyanid erhalten (BARB., *B.* **5**, 271).

$NaC_7H_7O_3S + H_2O$. *B.* Aus benzylsulfinsaurem Natrium an der Luft (F., DE S. P.). Schuppen (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser; die wasserhaltigen Krystalle verwittern leicht und zersetzen sich beim Aufbewahren unter Bildung von Benzaldehyd. — $KC_7H_7O_3S + H_2O$. Säulen (BÖHLER, *A.* **154**, 52). — $AgC_7H_7O_3S$. Farblose Schuppen (BÖH.). — $Ca(C_7H_7O_3S)_2 + 2H_2O$. Krystallblätter (BÖH.). — $Ba(C_7H_7O_3S)_2 + 2H_2O$. Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (BÖH.). — $Pb(C_7H_7O_3S)_2$. Blätter (BÖH.). — $Pb(C_7H_7O_3S)_2 + Pb(OH)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (BÖH.).

Chlorid $C_7H_7O_2ClS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und PCl_5 (LIMPRICHT, v. PECHMANN, *B.* **6**, 534). — Prismen (aus Äther), Nadeln (aus Benzol). F: 92° (LI., v. P.), 92—93°; leicht löslich in Äther und in warmem Benzol (OTTO, LÜDERS, *B.* **13**, 1286). — Zerfällt beim Erhitzen in SO_2 und Benzylchlorid (LI., v. P.). Einw. von Zink in Alkohol unter Kühlung führt zu Benzylsulfinsäure (S. 13), Dibenzylsulfon (Bd. VI, S. 456), Benzaldehyd und schwefliger Säure (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3314).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erhielt VAN DORSSEN, *R.* **29**, 379, hierbei nur 5-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3).

Amid $C_7H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (Li., v. P., *B.* **6**, 535) oder Ammoniumcarbonat (F., de S. P., *B.* **39**, 3313). — Prismen, auch Nadeln (aus heißem Wasser). F: 105° (Li., v. P.; F., de S. P.), 102°; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (O., Lü., *B.* **13**, 1287).

2 - Chlor - toluol - sulfonsäure - (1¹), „2 - Chlor - benzylsulfonsäure" $C_7H_7O_3ClS = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die kalte wäßr. Lösung von benzylsulfonsaurem Natrium scheiden sich die Natriumsalze von 2- und 4-Chlor-benzylsulfonsäure aus, die mit salzsaurem Anilin zu Anilinsalzen umgesetzt werden; man trennt durch fraktionierte Krystallisation; das Anilinsalz der 4-Chlor-benzylsulfonsäure ist schwerer löslich (Höchster Farbw., D. R. P. 146946; *C.* **1904** I, 66). Aus o-Chlor-benzylchlorid (Bd. V, S. 297) und neutralen Sulfiten (Kalle & Co., D. R. P. 141783; *C.* **1903** I, 1324; Höchster Farbw., D. R. P. 146946, 150366; *C.* **1904** I, 66, 1307). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K. & Co.). — Gibt in wäßr. Lösung mit Chlor bei 90—100° 2.5-Dichlor-benzylsulfonsäure (H. F., D. R. P. 146946; *C.* **1904** I, 66). Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 6-Chlor-3-nitro-benzylsulfonsäure (H. F., D. R. P. 154493; *C.* **1904** II, 1557).

4 - Chlor - toluol - sulfonsäure - (1¹), „4 - Chlor - benzylsulfonsäure" $C_7H_7O_3ClS = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* aus benzylsulfonsaurem Natrium und Chlor s. im Artikel 2-Chlor-benzylsulfonsäure. Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von p-Chlor-benzylbromid mit Natrium- oder Kaliumsulfitlösung (Jackson, White, *J.* **1879**, 756; *Am.* **2**, 160, 162). — Die Säure wurde aus dem Bleisalz mit H_2S isoliert; sie krystallisiert im Vakuum in Platten, die bald unter Zersetzung gelb werden und dann bei 108° schmelzen (J., W.). — Salze: J., W. $NaC_7H_6O_3ClS$. Tafeln (aus Wasser). Triklin (Gooch bei J., W.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $KC_7H_6O_3ClS$. Krystalle (aus Wasser). Ähnlich dem Natriumsalz, aber leichter löslich in Alkohol. — $Cu(C_7H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Blaßgrüne Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_7H_6O_3ClS)_2 + 7H_2O$. Würfelähnliche Krystalle (aus Wasser). Gibt im Vakuum $5H_2O$ ab, die beiden letzten bei 160°. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Mäßig löslich in Wasser. — $Pb(C_7H_6O_3ClS)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $HO \cdot PbC_7H_6O_3ClS + H_2O$. Schuppen (aus heißem Wasser). — $Pb(C_7H_6O_3ClS)_2 + 2PbO$. Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei 160°.

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 4-chlor-benzylsulfonsaurem Natrium und PCl_5 beim Erwärmen (Jackson, White, *Am.* **2**, 165). — Krystalle (aus Äther). F: 85,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Alkohol. Riecht aromatisch.

2.5-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(1¹), „2.5-Dichlor-benzylsulfonsäure" $C_7H_6O_3Cl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von 2-chlor-benzylsulfonsaurem Natrium bei 90—100° (Höchster Farbw., D. R. P. 146946; *C.* **1904** I, 66). — Oxydation mit $KMnO_4$ ergibt 2.5-Dichlor-benzoesäure. — $NaC_7H_5O_3Cl_2S + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

2.4.5 - Trichlor - toluol - sulfonsäure - (1¹), „2.4.5 - Trichlor - benzylsulfonsäure" $C_7H_5O_3Cl_3S = C_6H_2Cl_3 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch längeres Einleiten von Chlor in die heiße wäßr. Lösung des 4-chlor-benzylsulfonsauren Natriums (Höchster Farbw., D. R. P. 146946; *C.* **1904** I, 66). — Oxydation mit $KMnO_4$ ergibt 2.4.5-Trichlor-benzoesäure.

4 - Brom - toluol - sulfonsäure - (1¹), „4 - Brom - benzylsulfonsäure" $C_7H_7O_3BrS = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus p-Brom-benzylbromid (Bd. V, S. 308) und K_2SO_3 (Jackson, Hartshorn, *Am.* **5**, 264). Durch Diazotieren von 4-Amino-benzylsulfonsäure (Syst. No. 1923) in Wasser mit nitrosen Gasen und Kochen der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure (Mohr, *A.* **221**, 220, 222). — Sirup. — $KC_7H_6O_3BrS$. Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen 6,6 Tle. Salz (J., H.). — $Ca(C_7H_6O_3BrS)_2$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (J., H.). — $Ba(C_7H_6O_3BrS)_2 + H_2O$ (im Vakuum getrocknet) (J., H.). Enthält nach Mohr $1^1/_2 H_2O$. Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.). Die wäßr. Lösung enthält bei 18° 40,5% wasserfreies Salz (J., H.). — $Pb(C_7H_6O_3BrS)_2$. Nadeln. Die wäßr. Lösung enthält bei 18° 2,0% Salz (J., H.).

Chlorid $C_7H_6O_2ClBrS = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Brom-benzylsulfonsäure und PCl_5 beim Erhitzen (Mohr, *A.* **221**, 222; Jackson, Hartshorn,

Am. **5**, 266). — Prismen (aus Äther oder Ligroin). F: 115° (J., H.). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, CS_2, Ligroin und Eisessig (J., H.).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(1¹), „2-Nitro-benzylsulfonsäure" $C_7H_7O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Kochen von o-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) mit der berechneten Menge heiß gesättigter Na_2SO_3-Lösung (EUG. FISCHER, D. R. P. 48722; *Frdl.* **2**, 98; MARCKWALD, FRAHNE, *B.* **31**, 1855). In geringer Menge neben viel 4-Nitro-benzylsulfonsäure aus benzylsulfonsaurem Barium oder Natrium und konz. Salpetersäure (MOHR, *A.* **221**, 216, 218; WEISS, REITER, *A.* **355**, 177). — Sehr hygroskopische Krystalle (MA., FR.). — Liefert bei elektrolytischer Reduktion in alkal. Lösung o-Azotoluol-ω.ω'-disulfonsäure (Syst. No. 2153), in mäßig saurer Lösung 2-Amino-benzylsulfonsäure (Syst. No. 1923), in stark saurer Lösung 3-Oxy-6-amino-benzylsulfonsäure (Syst. No. 1926) (W., R., *A.* **355**, 185). — $NaC_7H_6O_5NS + H_2O$. Schuppen (aus Alkohol) (MA., FR.), Nadeln (aus Alkohol) (EUG. FI.; W., R.). Leicht löslich in Wasser; wird bei 100° wasserfrei (MA., FR.). — $AgC_7H_6O_5NS + H_2O$. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei (MA., FR.). — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2 + 3H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser; gibt 2 Mol. seines Krystallwassers bei 100°, das dritte bei 160° ab (MA., FR.).

3-Nitro-toluol-sulfonsäure-(1¹), „3-Nitro-benzylsulfonsäure" $C_7H_7O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von m-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) mit Natriumsulfitlösung (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 247; WEISS, REITER, *A.* **355**, 189). — Weiße Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser); F: 74°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sonst sehr wenig löslich (P., M.). — Wird von Schwefelammonium zu 3-Amino-benzylsulfonsäure (Syst. No. 1923) reduziert (P., M.). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in mäßig saurer Lösung 3-Amino-benzylsulfonsäure, in stark saurer Lösung 2-Oxy-5-amino-benzylsulfonsäure (Syst. No. 1926) (W., R., *A.* **355**, 189). — $NaC_7H_6O_5NS + H_2O$ (P., M.; W., R.). Nadeln. Wird bei ca. 125° wasserfrei; sehr leicht löslich in kaltem Wasser (P., M.). — $AgC_7H_6O_5NS$. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser (P., M.). — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert $2H_2O$ bei 100°, den Rest erst bei 150°; leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Wasser (P., M.). — $Pb(C_7H_6O_5NS)_2$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich in warmem Wasser (P., M.).

Methylester $C_8H_9O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Sulfonsäure (s. o.) und Methyljodid in Äther (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 252). — Krystalle. F: 77°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Chlorid $C_7H_6O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen der Sulfonsäure mit PCl_5 (P., M., *G.* **30** II, 248, 252). — Farblose Krystalle (aus Benzol). Rhombisch bipyramidal (TACCONI, *G.* **30** II, 253; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 440). F: 100° (P., M.).

Amid $C_7H_8O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und wäßr. Ammoniak (P., M., *G.* **30** II, 254). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 159° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser.

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(1¹), „4-Nitro-benzylsulfonsäure" $C_7H_7O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Nitrieren der Benzylsulfonsäure (S. 116) mit konz. Salpetersäure (BÖHLER, *A.* **154**, 55; WEISS, REITER, *A.* **355**, 177), neben kleinen Mengen 2-Nitro-benzylsulfonsäure (MOHR, *A.* **221**, 216, 218; W., R.). Durch Kochen von p-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) mit wäßr. Alkalisulfitlösung (DAHL & Co., D. R. P. 55138; *Frdl.* **2**, 386; PURGOTTI, MONTI, DESIGIS, *G.* **30** II, 247 Anm.; W., R.). — Nadeln (aus Benzol). F: 71° (PU., MO., DE.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Äther (PU., MO., DE.). — Wird von Schwefelammonium zu 4-Amino-benzylsulfonsäure (Syst. No. 1923), von Zinkstaub und Kalilauge zu p-Azotoluol-ω.ω'-disulfonsäure (Syst. No. 2153) reduziert (MOHR). Liefert durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung p-Azotoluol-ω.ω'-disulfonsäure, in verd. saurer Lösung 4-Amino-benzylsulfonsäure; in stark saurer Lösung entsteht bei Aufwand kleiner Strommengen 4-Hydroxylamino-benzylsulfonsäure, bei langer Dauer der Elektrolyse 4-Amino-benzylsulfonsäure (W., R.). Verwendung zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 135636; *C.* **1902** II, 1168.

Amid $C_7H_8O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus der Sulfonsäure durch sukzessive Umsetzung mit PCl_5 und mit konz. Ammoniak (MOHR, *A.* **221**, 218). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 204°.

6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(1¹), „6-Chlor-3-nitro-benzylsulfonsäure" $C_7H_6O_5NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-chlor-benzylsulfonsaurem Natrium durch Nitrieren mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw.,

D. R. P. 150366, 154493; *C.* **1904** I, 1307; II, 1557). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (H. F., D. R. P. 154493). Beim Erhitzen mit Ammoniak oder Aminen unter Druck entsteht 5-Nitro-2-amino-benzylsulfonsäure (Syst. No. 1923) bezw. deren Derivate (H. F., D. R. P. 150366).

2.4 - Dinitro - toluol - sulfonsäure - (1^1), „2.4 - Dinitro - benzylsulfonsäure" $C_7H_6O_7N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzylsulfonsäure mit einem Gemisch aus 2 Tln. Schwefelsäure und 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,52) (MOHR, *A.* **221**, 225). — Gibt beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden einen gelbbraunen Schwefelfarbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 131725; *C.* **1902** I, 1384). — Salze: MOHR. $KC_7H_5O_7N_2S$. Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5O_7N_2S)_2 + 4H_2O$. Gelbliche Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_7H_5O_7N_2S)_2 + 4H_2O$. Gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol.

4-Chlor-3.5-dinitro-toluol-sulfonsäure-(1^1), „4-Chlor-3.5-dinitro-benzylsulfonsäure" $C_7H_5O_7N_2ClS = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-chlor-benzylsulfonsaurem Natrium durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung bei etwa 60° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134988; *C.* **1902** II, 1372). — Farblose Krystalle.

Toluol-thiosulfonsäure-(1^1)-benzylester $C_{14}H_{14}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 466 aufgeführte Dibenzyldisulfoxyd diese Konstitution [1]).

4 - Chlor - toluol - thiosulfonsäure - (1^1) - [4 - chlor - benzyl] - ester $C_{14}H_{12}O_2Cl_2S_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 467 aufgeführte Bis-[4-chlor-benzyl]-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

3. Sulfonsäuren $C_8H_{10}O_3S$.

1. ***1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(2) mit Zinkstaub und Ammoniak (SEMPOTOWSKI, *B.* **22**, 2668) oder mit Zinkstaub und Natronlauge (MOODY, *Chem. N.* **71**, 197). — Zerfließliche Prismen. — Geht beim Erhitzen auf 100° in 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(4) über (M.). — Kaliumsalz. Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser (S.). — $Ba(C_8H_9O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen (S.). — Cadmiumsalz. Lange silberglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser (S.).

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. Öl (MOODY, *Chem. N.* **71**, 197).

Amid $C_8H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blättchen. F: 99—100° (SEMPOTOWSKI, *B.* **22**, 2672), 97° (MOODY, *Chem. N.* **71**, 197).

4 - Brom - 1 - äthyl - benzol - sulfonsäure - (2) $C_8H_9O_3BrS = C_2H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. *B.* Man bromiert Äthylbenzol, erhitzt das erhaltene Gemisch der Monobromderivate (2-Brom-1-äthyl-benzol und 4-Brom-1-äthyl-benzol) zum Sieden und versetzt es allmählich mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen rauchender Schwefelsäure; das entstehende Gemisch aus 2 oder 6-Brom-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(3) und 4-Brom-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(2) trennt man durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze (SEMPOTOWSKI, *B.* **22**, 2668; MOODY, *Chem. N.* **71**, 197); es scheidet sich zuerst das Salz der in geringerer Menge vorhandenen erstgenannten Sulfonsäure aus (S.). — Wird durch Zinkstaub und Ammoniak zu 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(2) reduziert (S.). — $KC_8H_8O_3BrS + H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser (S.). — $Ba(C_8H_8O_3BrS)_2 + 4H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (S.).

Amid $C_8H_{10}O_2NBrS = C_2H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blätter. F: 123—124° (SEMPOTOWSKI, *B.* **22**, 2670).

2. ***1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(3)*** $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 2 oder 6-Brom-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(3) (S. 120) mit Zinkstaub und Ammoniak (SEMPOTOWSKI, *B.* **22**, 2673). — Kaliumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_9O_3S)_2 + 2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_8H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blättchen. F: 85—86° (S., *B.* **22**, 2674).

---

1) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

2 oder 6-Brom-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(3) $C_8H_9O_3BrS = C_2H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. *B.* s. S. 119 bei 4-Brom-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(2). — Wird von Zinkstaub und Ammoniak zu 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(3) reduziert (S., *B.* **22**, 2668). — $KC_8H_8O_3BrS + {}^1/_2H_2O$. Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_8O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_8H_{10}O_2NBrS = C_2H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 104° bis 105° (S., *B.* **22**, 2669).

3. ***1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Lösen von Äthylbenzol in rauchender Schwefelsäure (CHRUSCHTSCHOW, *B.* **7**, 1166; vgl. MOODY, *Chem. N.* **71**, 197). Beim Eintragen von konz. Schwefelsäure in das gleiche Volumen siedenden Äthylbenzols entsteht ausschließlich 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(4) (SEMPOTOWSKI, *B.* **22**, 2663), ebenso beim Sulfurieren von Äthylbenzol mit Chlorsulfonsäure (MOODY). Aus 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen auf 100° (MOODY). — Lange zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser (S.). — Liefert beim Schmelzen mit KOH 4-Oxy-1-äthyl-benzol (Bd. VI, S. 472) und 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) (S.). Beim Verschmelzen mit KOH + PbO_2 bei 240—260° entstehen Benzoesäure und 4-Oxy-benzoesäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2510). — $NaC_8H_9O_3S + {}^1/_2H_2O$. Biegsame Tafeln (MOODY; MOSCHNER, *B.* **34**, 1261). — $KC_8H_9O_3S + {}^1/_2H_2O$. Perlmutterglänzende Blätter. Leicht löslich (S.). — $Cu(C_8H_9O_3S)_2 + 4{}^1/_2H_2O$. Hellblaue Blätter. Leicht löslich in Wasser (S.). — $Ca(C_8H_9O_3S)_2$. Schuppen. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (S.). — $Ba(C_8H_9O_3S)_2$. Krystallisiert wasserfrei (MOODY). Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (S.). — $Cd(C_8H_9O_3S)_2 + 7H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (S.).

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Verreiben des trocknen Kaliumsalzes der Säure mit PCl_5 (CHRUSCHTSCHOW, *B.* **7**, 1166; SEMPOTOWSKI, *B.* **22**, 2664). Entsteht neben anderen Produkten aus Äthylbenzol durch Einw. von Sulfurylchlorid + Aluminiumchlorid (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2944). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 12° (MOODY, *Chem. N.* **71**, 197).

Amid $C_8H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt das Chlorid (s. o.) mit Ammoniak (CH., *B.* **7**, 1166; SEMPOTOWSKI, *B.* **22**, 2664). — Blättchen (aus Wasser). F: 108° (CH.), 109° (S.), 110° (MOODY, *Chem. N.* **71**, 197; MOSCHNER, *B.* **34**, 1261).

4. ***Derivate von Äthylbenzolsulfonsäuren*** $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ ***mit ungewisser Stellung der Sulfogruppe.***

4-Nitro-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_8H_9O_5NS = C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Nitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 358) und rauchender Schwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 207). — $NaC_8H_8O_5NS + 2H_2O$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *J. pr.* [2] **66**, 162). — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser von 17,5° lösen 2,61 Tle. wasserfreies Salz (B., K.).

2-Nitro-1-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure $C_8H_9O_5NS = C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurierung von 2-Nitro-1-äthyl-benzol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 208). — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2$. Silberglänzende Täfelchen. 100 Tle. Wasser von 17,5° lösen 0,54 Tle. Salz.

5. ***1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(1¹ oder 1²), α-Phenyl-äthan-α oder β-sulfonsäure, „α oder β-Phenäthylsulfonsäure“*** $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben viel Metastyrol (Bd. V, S. 476) beim Erhitzen von Styrol mit einer Natriumdisulfitlösung im geschlossenen Rohr auf 100—120° (v. MILLER, *A.* **189**, 340). — $NaC_8H_9O_3S$. Tafeln. F: 306°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

6. ***1.2-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(3), o-Xylol-sulfonsäure-(3), vic.-o-Xylolsulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei anhaltendem Behandeln der 6-Chlor-o-xylol-sulfonsäure-(3) mit Natriumamalgam (KRÜGER, *B.* **18**, 1760). Durch Reduktion von 4.5-Dibrom-o-xylol-sulfonsäure-(3) mit Zinkstaub und Natronlauge (MOODY, *Chem. N.* **67**, 34). Aus o-Xylol-sulfinsäure-(3) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (MOSCHNER, *B.* **34**, 1260). — Geht bei 2-stdg. Erhitzen im Luftstrom auf 115—120° in o-Xylol-sulfonsäure-(4) über (MOODY). — Natriumsalz. Blättchen mit $1H_2O$ (MOODY).

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, SO_3H)

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und PCl_5 (MOSCHNER, *B.* **34**, 1261). — Prismen (aus Petroläther). F: 47° (MOODY, *Chem. N.* **67**, 34; MOSCH.).

Amid $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Ammoniumcarbonat (MOSCHNER, *B.* **34**, 1261). — Nädelchen (aus Wasser). F: 165° (KRÜGER, *B.* **18**, 1760), 167° (MOODY, *Chem. N.* **67**, 34; MOSCH.). Schwer löslich in Wasser (MOSCH.).

6-Chlor-o-xylol-sulfonsäure-(3) $C_8H_9O_3ClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot SO_3H$. *B.* Man löst rohes Chlor-o-xylol in mäßig rauchender Schwefelsäure und trennt die gebildeten Sulfonsäuren durch fraktionierte Krystallisation ihrer Bariumsalze; zuerst krystallisiert das schwerer lösliche Salz der 6-Chlor-o-xylol-sulfonsäure-(3) und dann jenes der 5-Chlor-o-xylol-sulfonsäure-(4) (KRÜGER, *B.* **18**, 1756). — Krystallisiert aus Wasser in Nädelchen mit 2 H_2O; 1 Tl. löst sich in etwa 23 Tln. Wasser von mittlerer Temperatur (CLAUS, BAYER, *A.* **274**, 307). — Liefert mit Natriumamalgam o-Xylol-sulfonsäure-(3) (K.). — $NaC_8H_8O_3ClS + H_2O$. Blätter (K.). — $KC_8H_8O_3ClS$. Blätter (K.). — $Ba(C_8H_8O_3ClS)_2 + H_2O$. Krystallinisch. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und nicht viel weniger in kaltem (K.; C., B.).

Amid $C_8H_{10}O_2NClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 199°; sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (KRÜGER, *B.* **18**, 1757).

6-Brom-o-xylol-sulfonsäure-(3) $C_8H_9O_3BrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_3H$. *B.* Aus vic.-Brom-o-xylol mit rauchender Schwefelsäure, neben 3 oder 6-Brom-o-xylol-sulfonsäure-(4) (STALLARD, *Soc.* **89**, 809). — $NaC_8H_8O_3BrS + H_2O$. Platten. — Kaliumsalz. Wasserfreie Nadeln. — Bariumsalz. Wasserfreie Platten.

Chlorid $C_8H_8O_2ClBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2Cl$. Sechsseitige Platten (aus Äther). F: 63,5°. (ST., *Soc.* **89**, 810).

Amid $C_8H_{10}O_2NBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 195° (ST., *Soc.* **89**, 810).

4.5-Dibrom-o-xylol-sulfonsäure-(3) $C_8H_8O_3Br_2S = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt 4.5-Dibrom-o-xylol mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure (von 15% SO_3-Gehalt) bis zur Verflüssigung auf dem Wasserbade und erhitzt das entstandene Gemisch unter ständigem Schütteln auf 75° (MOODY, *Chem. N.* **67**, 34). — $NaC_8H_7O_3Br_2S + 1\frac{1}{2} H_2O$. Schuppen.

7. ***1.2-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4), o-Xylol-sulfonsäure-(4), asymm. o-Xylolsulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Xylol-sulfinsäure-(4) und Bariumsuperoxydhydrat (JACOBSEN, *B.* **10**, 1011). Aus 5-Chlor-o-xylol-sulfonsäure-(4) (s. u.) und Natriumamalgam (KRÜGER, *B.* **18**, 1759). Analog aus 5-Brom-o-xylol-sulfonsäure-(4) (s. u.) (J., *B.* **17**, 2374). Entsteht ohne Mitbildung von Isomeren beim Auflösen von o-Xylol in dem gleichen Volumen mäßig erwärmter gewöhnlicher Schwefelsäure (J., *B.* **11**, 22). Aus o-Xylol-sulfonsäure-(3) beim Erhitzen auf 115—120° (MOODY, *Chem. N.* **67**, 34). — Krystallisiert aus verd. Schwefelsäure mit 2 H_2O in rechtwinkligen Tafeln oder in flachen Prismen (J., *B.* **11**, 23). — Liefert bei der Oxydationsschmelze mit KOH + PbO_2 bei 210—220° Phthalsäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2509). Das Amid liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 4-Sulfamid-o-toluylsäure und 5-Sulfamid-o-toluylsäure (Syst. No. 1585a) (J., *B.* **14**, 39). Beim Erwärmen mit Bromwasser entstehen 4-Brom-o-xylol, 4.5-Dibrom-o-xylol, 5-Brom-o-xylol-sulfonsäure-(4) und 3 oder 6-Brom-o-xylol-sulfonsäure-(4) (KELBE, STEIN, *B.* **19**, 2137). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird asymm. o-Xylylsäure (Bd. IX, S. 535) gebildet (J., *B.* **11**, 23). — $NaC_8H_9O_3S + 5 H_2O$. Flache Prismen (J., *B.* **10**, 1012). — $Ba(C_8H_9O_3S)_2 + H_2O$. Rhombenförmige Krystallblätter. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 5,8 Tle. und bei 100° 33,6 Tle. krystallisierten Salzes (J., *B.* **10**, 1011).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, CH_3, SO_3H]

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Zusammenreiben des Natriumsalzes der Säure mit PCl_5 (JACOBSEN, *B.* **10**, 1012). — Prismen (aus Äther). F: 51—52°.

Amid $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 144° (JACOBSEN, *B.* **10**, 1012).

5-Chlor-o-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_3ClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot SO_3H$. *B.* s. im Artikel 6-Chlor-o-xylol-sulfonsäure-(3) (s. o.). — Blätter mit 5 H_2O (CLAUS, BAYER, *A.* **274**, 307). Löst sich in etwa 12 Tln. Wasser von mittlerer Temperatur (C., B.). — Wird von Natriumamalgam in o-Xylol-sulfonsäure-(4) umgewandelt (KRÜGER, *B.* **18**, 1759). — $NaC_8H_8O_3ClS + 5H_2O$. Nadeln oder flache Prismen (K.). — $KC_8H_8O_3ClS$. Nadeln (K.). — $Ba(C_8H_8O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, viel schwerer in kaltem (K.).

Amid $C_8H_{10}O_2NClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 207°; sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol (KRÜGER, *B.* **18**, 1757).

5-Brom-o-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_3BrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht als einziges Produkt beim Lösen von 4-Brom-o-xylol in schwach rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* **17**, 2373). Neben 3 oder 6-Brom-o-xylol-sulfonsäure-(4) und anderen Produkten aus o-Xylol-sulfonsäure-(4) und Bromwasser (KELBE, STEIN, *B.* **19**, 2137). — Langstrahlig krystallisierte, krystallwasserhaltige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in mäßig verd. Schwefelsäure (J.). — Liefert mit Natriumamalgam o-Xylol-sulfonsäure-(4) (J.). — $NaC_8H_8O_3BrS + 1\frac{1}{2} H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem

(J.). — $KC_8H_8O_3BrS + H_2O$. Prismen. Mäßig löslich in kaltem Wasser (J.). — $Ba(C_8H_8O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (J.).

Amid $C_8H_{10}O_2NBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 213°; sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (JACOBSEN, *B.* **17**, 2374).

3 oder 6-Brom-o-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_3BrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von o-Xylol-sulfonsäure-(4) mit Brom, neben 5-Brom-o-xylol-sulfonsäure-(4) und anderen Produkten (KELBE, STEIN, *B.* **19**, 2138). Besser durch Bromierung des Bariumsalzes der o-Xylol-sulfonsäure-(4) (STALLARD, *Soc.* **89**, 809). Aus vic.-Brom-o-xylol mittels rauchender Schwefelsäure, neben 6-Brom-o-xylol-sulfonsäure-(3) (S. 121) (STA.). — $NaC_8H_8O_3BrS + H_2O$. Platten (STA.). — $KC_8H_8O_3BrS$. Nadeln (STA.). — $Ba(C_8H_8O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem (KE., STEIN; STA.).

Chlorid $C_8H_8O_2ClBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2Cl$. Sechsseitige Platten (aus Äther). F: 85,5° (STA., *Soc.* **89**, 809).

Amid $C_8H_{10}O_2NBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 191,5° (STALLARD, *Soc.* **89**, 809). Leicht löslich in Alkohol (KELBE, STEIN, *B.* **19**, 2138).

8. ***1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(2), m-Xylol-sulfonsäure-(2), vic.-m-Xylolsulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4.6-Dibrom-m-xylol-sulfonsäure-(2) mit Zinkstaub und Ammoniak (JACOBSEN, DEIKE, *B.* **20**, 903) oder Zinkstaub und Natronlauge (MOODY, *Chem. N.* **58**, 21; vgl. JACOBSEN, WEINBERG, *B.* **11**, 1534). Durch Reduktion von 4.6-Dichlor-m-xylol-sulfonsäure-(2) mit Zinkstaub und Ammoniak (KOCH, *B.* **23**, 2319). Bei der Reduktion von 5-Chlor-m-xylol-sulfonsäure-(2) mit Natriumamalgam (KLAGES, *B.* **29**, 310). — Lagert sich bei 100° in m-Xylol-sulfonsäure-(4) um (M.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, SO_3H, CH_3]

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. Prismen. F: 39° (MOODY, *Chem. N.* **58**, 21).

Amid $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 113° (MOODY, *Chem. N.* **58**, 21; KOCH, *B.* **23**, 2320).

5-Chlor-m-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_9O_3ClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot SO_3H$. *B.* Beim Schütteln von 1 Tl. symm. Chlor-m-xylol mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure (mit 15% SO_3) (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 3025; KL., *B.* **29**, 310). — Krystalle. F: 52° (KL.). — $NaC_8H_8O_3ClS$. Blättchen (KL., KN.).

Chlorid $C_8H_8O_2Cl_2S = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot SO_2Cl$. Rhombenförmige Krystalle (aus Ligroin). F: 56—58° (KAGES, *B.* **29**, 311).

Amid $C_8H_{10}O_2NClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 191° bis 192° (KLAGES, *B.* **29**, 311).

4.6-Dichlor-m-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_8O_3Cl_2S = (CH_3)_2C_6HCl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-m-xylol und Chlorsulfonsäure (KOCH, *B.* **23**, 2319). — Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Calciumsalz. Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

Amid $C_8H_9O_2NCl_2S = (CH_3)_2C_6HCl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blättchen (aus wenig Alkohol). Schmilzt oberhalb 250° unter Zersetzung (KOCH, *B.* **23**, 2319).

4-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(2)-amid $C_8H_{10}O_2NBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben dem nicht rein erhaltenen Amid der m-Xylol-sulfonsäure-(2) bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Amid der 4.6-Dibrom-m-xylol-sulfonsäure-(2) in ätherisch-alkoh. Lösung (JACOBSEN, WEINBERG, *B.* **11**, 1535). — Nadeln (aus heißem Alkohol oder aus viel heißem Wasser). F: 161°. In verd. Alkohol leichter löslich als das Amid der 4.6-Dibrom-m-xylol-sulfonsäure-(2).

4.6-Dibrom-m-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_8O_3Br_2S = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-m-xylol und rauchender Schwefelsäure bei 70—80° (JACOBSEN, WEINBERG, *B.* **11**, 1534). — Blättchen. F: 165° (teilweise Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $NaC_8H_7O_3Br_2S + 2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_8H_7O_3Br_2S)_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_8H_7O_2ClBr_2S = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Zusammenreiben des entwässerten Natriumsalzes der Säure mit PCl_5 (J., W., *B.* **11**, 1535). — Rhombenförmige Blättchen (aus Äther). F: 107°.

Amid $C_8H_9O_2NBr_2S = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (J., W., *B.* **11**, 1535). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. In absol. Alkohol unlöslich, in wäßr.

Alkohol sehr wenig löslich, in Äther löslich. — Gibt bei der Einw. von Natriumamalgam m-Xylol-sulfonsäure-(2)-amid und 4-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(2)-amid.

9. ***1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4), m-Xylol-sulfonsäure-(4), asymm. m-Xylolsulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Xylol-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen auf 100° (MOODY, *Chem. N.* **58**, 21). Beim Lösen von m-Xylol in rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* **184**, 188; *B.* **10**, 1015; vgl. M.). — *Darst.* Man gießt das durch 2-stdg. Erhitzen von 2 Tln. konz. Schwefelsäure mit 1 Tl. m-Xylol erhaltene Reaktionsprodukt in stark gekühlte 38%ige Salzsäure, in welcher die Sulfonsäure fast unlöslich ist (CRAFTS, *B.* **34**, 1352). — Krystallisiert aus verd. Schwefelsäure mit $2H_2O$ in großen Blättern oder langen flachen Prismen (J., *B.* **11**, 19). F: 59,8° (CRAFTS, *B.* **34**, 1352), 63—64° (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 420). — Liefert bei der Kalischmelze p-Kresotinsäure (Bd. X, S. 227) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **1**, 224; *Z.* **1869**, 712), dann bei anhaltendem Schmelzen 4-Oxy-isophthalsäure (Bd. X, S. 502) (J., *B.* **11**, 898). Bei der Schmelze mit KOH + PbO_2 bei 250—260° entsteht Isophthalsäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2509). Zeitlicher Verlauf der Spaltung in H_2SO_4 und Xylol durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen auf verschiedene Temperaturen: CRAFTS, *B.* **34**, 1351; *Bl.* [4] **1**, 921. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kaliumformiat entsteht asymm. m-Xylylsäure (Bd. IX, S. 531) (J., *B.* **11**, 18). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung der m-Xylol-sulfonsäure-(4) mit Brom entstehen 4-Brom-m-xylol, 4.6-Dibrom-m-xylol und 6-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(4) (KELBE, STEIN, *B.* **19**, 2138). — Natriumsalz. Tafeln mit $1H_2O$ (M.). — $Cu(C_8H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Hellbraune rhombenförmige Tafeln (WEINBERG; vgl. J., *B.* **11**, 20). — $Ba(C_8H_9O_3S)_2$ (über H_2SO_4). Rhombenförmige Blättchen (J., *B.* **11**, 20). — $Zn(C_8H_9O_3S)_2 + 9H_2O$. Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich (W.).

CH_3 / CH_3 / SO_3H

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Zusammenreiben des Natriumsalzes der Säure mit PCl_5 (JACOBSEN, *B.* **11**, 20). Beim Behandeln des Amids (s. u.) mit Chlorsulfonsäure (LIMPRICHT, VAN RIESEN, *B.* **18**, 2174). Entsteht neben 4-Chlor-m-xylol durch Einw. von Sulfurylchlorid + Aluminiumchlorid auf m-Xylol (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2942). — Krystalle. F: 34° (J.), 32° (L., v. R.; SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 420).

Amid $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) durch Ammoniak (JACOBSEN, *A.* **184**, 187; *B.* **10**, 1015; **11**, 17, 20). Durch Reduktion von 6-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(4)-amid mit Natriumamalgam in alkoh.-äther. Lösung (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3757). — Lange spießige Nadeln (aus Wasser). F: 137° (JAC., *B.* **10**, 1015; **11**, 17), 137,5—138° (ILES, REMSEN, *B.* **11**, 229, 889), 138—139° (JUNG.). — Durch Kochen mit Chromsäuregemisch entsteht 4-Sulfamid-m-toluylsäure ($CO_2H = 1$) (Syst. No. 1585a) (ILES, REMSEN, *B.* **10**, 1044; **11**, 889, 1326; *Am.* **1**, 41; JAC., *B.* **11**, 895). Vorsichtiges Erhitzen mit nicht zuviel Kaliumpermanganat führt gleichfalls zur Bildung von 4-Sulfamid-m-toluylsäure (JAC., *B.* **11**, 899). Dagegen wird durch längere Einw. von überschüssigem $KMnO_4$ und schließliches Ansäuern Isophthalsäure-sulfinid (Syst. No. 4330) erhalten (IL., R., *B.* **11**, 464, 889, 1328; JAC., *B.* **11**, 900; **13**, 1554).

Methylamid $C_9H_{13}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Methylamin (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 420). — Krystalle (aus Alkohol). F: 43°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Dimethylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Dimethylamin (SCH., *R.* **16**, 421). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 35°.

N-Benzoyl-[m-xylol-sulfonsäure-(4)-amid] $C_{15}H_{15}O_3NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Amid und Benzoylchlorid beim Erhitzen (MAHON, *Am.* **4**, 193). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—151°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und in Ammoniak. — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in Benzoesäure und m-Xylol-sulfonsäure-(4)-amid. Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure nicht verändert. — $Ca(C_{15}H_{14}O_3NS)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $Ba(C_{15}H_{14}O_3NS)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

[m-Xylol-sulfonyl-(4)]-aminoessigsäure, [m-Xylol-sulfonyl-(4)]-glycin $C_{10}H_{13}O_4NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Glycin in alkal. Lösung mit m-Xylol-sulfochlorid-(4) (LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 459). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,70 \times 10^{-4}$.

α-{[m-Xylol-sulfonyl-(4)]-amino}-propionsäure, N-[m-Xylol-sulfonyl-(4)]-alanin $C_{11}H_{15}O_4NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanin in alkal. Lösung und m-Xylol-sulfochlorid-(4) (LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 460). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,43 \times 10^{-4}$.

6-Chlor-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_3ClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot SO_3H$. *B.* Man löst 1 Tl. 4-Chlor-m-xylol in einem Gemisch von je 1 Tl. gewöhnlicher und rauchender Schwefel-

säure (GUNDELACH, *Bl.* [2] **28**, 343; vgl. VOGT, *Bl.* [2] **12**, 221). — Beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Kresotinsäure (Bd. X, S. 227) (VOGT). Wird bei anhaltendem Behandeln mit Natriumamalgam in m-Xylol-sulfonsäure-(4) umgewandelt (JACOBSEN, *B.* **18**, 1762). — $NaC_8H_8O_3ClS + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (J.). — $KC_8H_8O_3ClS + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $Ba(C_8H_8O_3ClS)_2$. Sechsseitige oder rhombenförmige Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (J.).

Amid $C_8H_{10}O_2NClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen (aus heißem Alkohol). F: 195° (JACOBSEN, *B.* **18**, 1761).

2.6-Dichlor-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_3Cl_2S = (CH_3)_2C_6HCl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-m-xylol und Chlorsulfonsäure (KOCH, *B.* **23**, 2320). — Natriumsalz. Nädelchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Nädelchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser. — Calciumsalz. Blättchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Blättchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

Amid $C_8H_9O_2NCl_2S = (CH_3)_2C_6HCl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300° (KOCH, *B.* **23**, 2320).

6-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_3BrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine verd. wäßr. Lösung des Bariumsalzes der m-Xylol-sulfonsäure-(4) (WEINBERG, *B.* **11**, 1063). Aus asymm. (?) Brom-m-xylol und rauchender Schwefelsäure (W.). Durch Erhitzen der 6-Diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) mit konz. Bromwasserstoffsäure (SARTIG, *A.* **230**, 335; NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 139; MOODY, *Chem. N.* **65**, 60). — Krystallisiert aus verd. Schwefelsäure mit 2 Mol. H_2O in Blättchen oder flachen Prismen (W.). Schmilzt unter Zersetzung weit oberhalb 270° (M.). Sehr leicht löslich in Wasser und in verd. Alkohol, viel schwerer in absol. Alkohol (W.). — $NH_4C_8H_8O_3BrS + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich (W.). — $NaC_8H_8O_3BrS + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich (W.). — $Cu(C_8H_8O_3BrS)_2 + 7 H_2O$. Grünlichweiße Schuppen. Leicht löslich (W.). — $Ba(C_8H_8O_3BrS)_2 + H_2O$. Schuppen. Viel schwerer löslich in Wasser als das Bariumsalz der bromfreien Säure (W.). Leicht löslich in Wasser (N., K.), sehr schwer in Alkohol (S.). — $Zn(C_8H_8O_3BrS)_2 + 9 H_2O$. Prismen (W.).

Chlorid $C_8H_8O_2ClBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Zusammenreiben des entwässerten Natriumsalzes der Säure mit PCl_5 (WEINBERG, *B.* **11**, 1063). — Prismen. F: 61° (W.), 62—63° (MOODY, *Chem. N.* **65**, 60). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol (W.).

Amid $C_8H_{10}O_2NBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (WEINBERG, *B.* **11**, 1063; NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 139). — Kleine Prismen (aus Alkohol). F: 194° (W.), 189—190° (N., K.), 189° (MOODY, *Chem. N.* **65**, 60). Leicht löslich in Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser (W.).

2.6-Dibrom-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_3Br_2S = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Behandeln des 2.4-Dibrom-m-xylols mit Chlorsulfonsäure und Verseifen des Chlorids mit alkoh. Natronlauge (JACOBSEN, *B.* **21**, 2825). — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht das Natriumsalz der m-Xylol-sulfonsäure-(4). — $NaC_8H_7O_3Br_2S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. $KC_8H_7O_3Br_2S + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_8H_7O_3Br_2S)_2$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_8H_9O_2NBr_2S = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300° (JACOBSEN, *B.* **21**, 2825).

6-Jod-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_3IS = (CH_3)_2C_6H_2I \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben 4.6-Dijod-m-xylol bei 4—6-wöchiger Einw. von 2—3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 1 Tl. 4-Jod-m-xylol (HAMMERICH, *B.* **23**, 1635; BAUCH, *B.* **23**, 3118). — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht das Natriumsalz der m-Xylol-sulfonsäure-(4) (B.). — $NaC_8H_8O_3IS + 2 H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und in Alkohol (TÖHL, BAUCH, *B.* **26**, 1105). — $Ba(C_8H_8O_3IS)_2$. Nadeln (H.).

Chlorid $C_8H_8O_2ClIS = (CH_3)_2C_6H_2I \cdot SO_2Cl$. Krystalle (aus Äther). F: 73°; sehr leicht löslich in Äther (TÖHL, BAUCH, *B.* **26**, 1106).

Amid $C_8H_{10}O_2NIS = (CH_3)_2C_6H_2I \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (TÖHL, BAUCH, *B.* **26**, 1106).

eso-Dijod-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_3I_2S = (CH_3)_2C_6HI_2 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben eso-Tetrajod-m-xylol und anderen Produkten aus 4.6-Dijod-m-xylol und rauchender Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (TÖHL, BAUCH, *B.* **26**, 1107). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich oberhalb 100°. — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht das Natriumsalz der m-Xylol-sulfonsäure-(4). — $NaC_8H_7O_3I_2S + 2 H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_8H_7O_3I_2S)_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_8H_7O_2ClI_2S = (CH_3)_2C_6HI_2\cdot SO_2Cl$. Krystalle (aus Äther). F: 85—87° (T., B., *B.* **26**, 1107).

Amid $C_8H_9O_2NI_2S = (CH_3)_2C_6HI_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. (aus Alkohol). F: 242—245° (Zers.); schwer löslich in heißem Alkohol (T., B., *B.* **26**, 1107).

2-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Bei langsamem Eintragen von 1 Tl. m-Xylol-sulfonsäure-(4) in 3 Tle. abgekühlte rauchende Salpetersäure, neben 5-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) und 6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4); man läßt einige Tage stehen und filtriert dann die 6-Nitrosäure ab; man verdampft die abfiltrierte Flüssigkeit wiederholt mit Wasser und sättigt dann den Rückstand mit $BaCO_3$; aus der Lösung der Bariumsalze krystallisiert erst das Salz der 2-Nitrosäure und zuletzt das der 5-Nitrosäure (Claus, Schmidt, *B.* **19**, 1418). Aus 2-Nitro-6-diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) durch Kochen mit Alkohol (Zincke, Mané, *A.* **339**, 216). — Krystallisiert aus Wasser in kleinen Blättchen mit 1 H_2O (C., Sch.). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 144° (unkorr.) (C., Sch.). Äußerst löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in absol. Äther und in Chloroform (C., Sch.). — $NaC_8H_8O_5NS + H_2O$. Sechsseitige Täfelchen (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin (Bechhold, *Z. Kr.* **14**, 450; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 663). Mäßig löslich in kaltem Wasser (C., Sch.), schwer in Alkohol (Bechhold). — $KC_8H_8O_5NS + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Rhombisch (?); schwer löslich in Alkohol (Bechhold). — $Cu(C_8H_8O_5NS)_2 + 2H_2O$. Blaue Tafeln. Rhombisch bipyramidal (Bechhold; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 674). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (C., Sch.). — $AgC_8H_8O_5NS + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Rhombisch (?) (Bechhold). Ziemlich leicht löslich in Wasser (C., Sch.). — $Ca(C_8H_8O_5NS)_2$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (C., Sch.). — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2$. Sechsseitige Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Rhombisch (?) (Bechhold). Schwer löslich auch in siedendem Wasser (C., Sch.). — Bleisalz. Sechsseitige Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (?) (Bechhold). Sehr wenig löslich in Wasser (C., Sch.).

Chlorid $C_8H_8O_4NClS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2Cl$. Säulen. F: 96° (unkorr.) (Claus, Schmidt, *B.* **19**, 1421).

Amid $C_8H_{10}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln oder Säulen. F: 172° (unkorr.); leicht löslich in Alkohol und Äther (Claus, Schmidt, *B.* **19**, 1421).

5-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* s. im Artikel 2-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4). — Hygroskopische Blättchen (aus Salpetersäure). F: 95—100° (unkorr.); ungemein leicht löslich in Wasser (Claus, Schmidt, *B.* **19**, 1421). — $NaC_8H_8O_5NS + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_8H_8O_5NS$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_8H_8O_5NS)_2 + 6H_2O$. Blaßgrüne Nädelchen. Monoklin prismatisch (Bechhold, *Z. Kr.* **14**, 449; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 674). Äußerst löslich in kaltem Wasser (C., Sch.). — $AgC_8H_8O_5NS + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_8H_8O_5NS)_2 + 6H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_8H_8O_5NS)_2 + H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_8H_8O_4NClS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf ein trocknes Salz der 5-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Claus, Schmidt, *B.* **19**, 1423). — Blätter. F: 97° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Amid $C_8H_{10}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (Claus, Schmidt, *B.* **19**, 1423). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 108° (unkorr.). Ungemein löslich in Alkohol und Äther.

6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht beim Erwärmen von 4-Nitro-m-xylol mit rauchender Schwefelsäure auf 70° und beim Erwärmen von m-Xylol-sulfonsäure-(4) mit rauchender Salpetersäure (Harmsen, *B.* **13**, 1559; vgl. Claus, Schmidt, *B.* **19**, 1418). — Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: 122° (H.), 132° (Limpricht, van Riesen, *B.* **18**, 2191). Sehr schwer löslich in verd. Salpetersäure (H.). — Gibt mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6), 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4) und 6-Nitro-isophthalsäure-sulfonsäure-(4) (Karslake, Bond, *Am. Soc.* **31**, 405). — $NaC_8H_8O_5NS + H_2O$. Nadeln (H.). — $Cu(C_8H_8O_5NS)_2 + 6H_2O$. Dünne grüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser (C., Sch.). — $AgC_8H_8O_5NS + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (C., Sch.). — $Mg(C_8H_8O_5NS)_2 + 9H_2O$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H.). — $Ca(C_8H_8O_5NS)_2 + 6H_2O$. Prismen. Löslich in 16 Tln. Wasser von 18,5° (H.). — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (L., v. R.). — $Pb(C_8H_8O_5NS)_2 + 4H_2O$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (L., v. R.).

Chlorid $C_8H_8O_4NClS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-m-xylol mit 2 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 83997; *Frdl.* **4**, 39). — Krystalle. F: 98° (Limpricht, van Riesen, *B.* **18**, 2191).

Amid $C_8H_{10}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 179° (LIMPRICHT, VAN RIESEN, *B.* **18**, 2191), 187° (unkorr.) (CLAUS, SCHMIDT, *B.* **19**, 1419).

6-Brom-2 oder 5-nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_5NBrS = (CH_3)_2C_6HBr(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus der 2 oder 5-Nitro-6-diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (SARTIG, *A.* **230**, 341). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_8H_7O_5NBrS + H_2O$. Gelbe Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $Ba(C_8H_7O_5NBrS)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

2.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_7N_2S = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht beim Nitrieren von m-Xylol-sulfonsäure-(4) (LIMPRICHT, GRONOW, *B.* **18**, 2192) sowie von 2-Nitro- und von 6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) (CLAUS, SCHMIDT, *B.* **19**, 1424). — *Darst.* Man trägt 1 Tl. m-Xylol-sulfonsäure-(4) in ein Gemisch aus 2 Tln. rauchender Salpetersäure und 3 Tln. konz. Schwefelsäure ein und trennt das als Nebenprodukt entstehende 2.4.6-Trinitro-m-xylol ab (C., SCH.). Man behandelt 1 Tl. 6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) mit einem Gemisch von 1 Tl. rauchender Salpetersäure und 2 Tln. Schwefelsäure (D: 1,84) (KARSLAKE, MORGAN, *Am. Soc.* **30**, 829). — Krystallmasse. Sehr hygroskopisch; schon bei Handwärme schmelzend; sehr leicht löslich in Wasser (C., SCH.). Läßt sich mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu einer Dinitro-sulfo-m-toluylsäure (Syst. No. 1585a) oxydieren (K., M.). Gibt beim Erhitzen mit Alkalisulfid und Schwefel einen braunen Farbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 113945; *C.* **1900** II, 798). — $NaC_8H_7O_7N_2S + H_2O$. Blättchen. Mäßig leicht löslich in Wasser (C., SCH.). — $KC_8H_7O_7N_2S$. Prismen (L., G.). — $Cu(C_8H_7O_7N_2S)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Blaugrüne Täfelchen. Monoklin (BECHHOLD, *Z. Kr.* **14**, 448; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 675). Ziemlich leicht löslich in Wasser (C., SCH.). — $Ca(C_8H_7O_7N_2S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (C., SCH.). — $Ba(C_8H_7O_7N_2S)_2 + 2 H_2O$. Blättchen (C., SCH.). — $Ba(C_8H_7O_7N_2S)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (L., G.). — $Pb(C_8H_7O_7N_2S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Gelbliche abgestumpfte Prismen (L., G.).

Chlorid $C_8H_7O_6N_2ClS = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf das Kaliumsalz (KARSLAKE, MORGAN, *Am. Soc.* **30**, 829). — Gelbe Säulen (aus Äther und Benzol). F: 123° (LIMPRICHT, GRONOW, *B.* **18**, 2192; K., M.).

Amid $C_8H_9O_6N_3S = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Prismen. F: 193° (LIMPRICHT, GRONOW, *B.* **18**, 2192).

5.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_7N_2S = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen der Lösung von 1 Tl. m-Xylol-sulfonsäure-(4) in 1—2 Tln. Eisessig mit 1 Tl. rauchender Salpetersäure, 1 Tl. rauchender Schwefelsäure und $^1/_3$ Tl. P_2O_5 auf dem Wasserbade; man verdunstet die Salpetersäure und sättigt den Rückstand mit Baryt; erst krystallisiert das Bariumsalz der 2.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4), dann jenes der 5.6-Dinitrosäure (CLAUS, SCHMIDT, *B.* **19**, 1425). Entsteht auch beim Nitrieren der 5-Nitro- oder 6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) (C., SCH.). — Blättchen. Schmilzt zwischen 60° und 70°. Äußerst löslich in Wasser. — $NaC_8H_7O_7N_2S + H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_8H_7O_7N_2S)_2 + 4 H_2O$. Blaßgrüne Blättchen. — $Ca(C_8H_7O_7N_2S)_2 + 5 H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_8H_7O_7N_2S)_2 + ^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus konz. heißen Lösungen). — $Ba(C_8H_7O_7N_2S)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Prismatische Krystalle (aus verdünnten Lösungen bei langsamem Verdunsten). — $Pb(C_8H_7O_7N_2S)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Tafeln (C., SCH.). Rhombisch bipyramidal (BECHHOLD, *Z. Kr.* **14**, 448; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 675).

Chlorid $C_8H_7O_6N_2ClS = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Zusammenreiben der Salze der Säure mit PCl_5 (CLAUS, SCHMIDT, *B.* **19**, 1426). — Undeutliche Krystalle (aus Äther oder Chloroform). F: 117—118° (unkorr.). Leicht löslich in Äther und Chloroform.

Amid $C_8H_9O_6N_3S = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (CLAUS, SCHMIDT, *B.* **19**, 1426). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 158° (unkorr.).

m-Xylol-thiosulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen einer konz. wäßr. Lösung des Natriumsalzes der m-Xylol-sulfinsäure-(4) mit frisch gefälltem Schwefel (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 386).

m-Xylol-thiosulfonsäure-(4)-[α-carbäthoxy-acetonyl]-ester $C_{14}H_{18}O_5S_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 492 aufgeführte [α-Carbäthoxy-acetonyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-disulfoxyd diese Konstitution[1]).

10. ***1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(5), m-Xylol-sulfonsäure-(5), symm. m-Xylolsulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der entsprechenden Sulfinsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (MOSCHNER, *B.* **34**, 1260).

(Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, HO_3S links und CH_3 rechts)

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure mit PCl_5 (MOSCHNER, *B.* **34**, 1260). — Krystalle (aus Äther). F: 89—90°. Leicht löslich in Äther.

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

Amid $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit Ammoniumcarbonat (MOSCHNER, *B.* **34**, 1260). Durch Reduktion von 4-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(5)-amid mit Natriumamalgam in alkoh.-äther. Lösung innerhalb 8—9 Tagen (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3756). — Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 135° (M.), 135,5° (J.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, unlöslich in Ligroin (J.), ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (M.).

4-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(5) $C_8H_9O_3BrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_3H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Diazo-m-xylol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2202) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf dem Wasserbade (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3753). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $NaC_8H_8O_3BrS + H_2O$. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba(C_8H_8O_3BrS)_2$. Krystalle (aus heißem Wasser).

Chlorid $C_8H_8O_2ClBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Zusammenreiben des Natriumsalzes der Säure mit PCl_5 (J., *B.* **35**, 3755). — Gelbliche Blättchen (aus Ligroin). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Amid $C_8H_{10}O_2NBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat (J., *B.* **35**, 3755). — Säulen (aus siedendem Alkohol). F: 158°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser.

11. ***1.4-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(2), p-Xylol-eso-sulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Lösen von p-Xylol in schwach rauchender Schwefelsäure (FITTIG, GLINZER, *A.* **136**, 305; JACOBSEN, *B.* **10**, 1009; **11**, 22). — Krystallisiert aus Wasser in Blättern oder Prismen mit 2 H_2O. Schmilzt bei 86° (CRAFTS, *B.* **34**, 1352). Destilliert im Vakuum des Kathodenlichtes bei 149°; das Destillat zeigt den Schmelzpunkt 48° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3209). Elektrolytische Dissoziation: BONOMI DA MONTE, ZOSO, *G.* **27** II, 469. — Wird von wäßr. Kaliumpermanganatlösung erst zu 3-Sulfo-p-toluylsäure ($CO_2H = 1$) (Syst. No. 1585a) und dann zu Sulfoterephthalsäure (Syst. No. 1586) oxydiert (REMSEN, EMERSON, *Am.* **8**, 265). Das Natriumsalz gibt beim Schmelzen mit KOH p-Xylenol (JAC., *B.* **11**, 26; vgl. WURTZ, *A.* **147**, 373), beim Schmelzen mit KOH in Gegenwart von PbO_2 bei 250—260° neben p-Xylenol und geringen Mengen anderer Produkte Terephthalsäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2509). Abspaltung der Sulfogruppe durch starke Mineralsäuren: CRAFTS, *Bl.* [4] **1**, 919. — $NaC_8H_9O_3S$. Tafeln (aus Wasser) (MOODY, NICHOLSON, *Soc.* **57**, 978). Rhombisch (MIERS, POPE, *Soc.* **57**, 978). — $NaC_8H_9O_3S + H_2O$. Prismen (aus Wasser) (JAC., *B.* **10**, 1010). Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* **38**, 93; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 673). D^{15}: 1,522 (JAC.). — $KC_8H_9O_3S$ (F., GL.). — $KC_8H_9O_3S + H_2O$. Nadeln (JAC., *B.* **11**, 22). — $Cu(C_8H_9O_3S)_2 + 8 H_2O$. Hellblaue Prismen (JAC., *B.* **11**, 22). — $Ba(C_8H_9O_3S)_2$. Schuppen oder warzenförmig gruppierte Krystalle (JAC., *B.* **10**, 1009). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 2,27 Tle. und bei 100° 5,53 Tle. Salz (JAC., *B.* **10**, 1009). — $Zn(C_8H_9O_3S)_2 + 10 H_2O$. Nadeln (JAC., *B.* **11**, 22).

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von Sulfurylchlorid + Aluminiumchlorid auf p-Xylol (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2942). Aus p-Xylol-eso-sulfonsäure in der üblichen Weise (JACOBSEN, *B.* **11**, 22). — Prismen. F: 24—26° (J., *B.* **11**, 22). Destilliert im Vakuum des Kathodenlichtes bei 77° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3208).

Amid $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 147—148°; ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (JACOBSEN, *B.* **11**, 22). — Wird von Chromsäuregemisch in 3-Sulfamid-p-toluylsäure ($CO_2H = 1$) (Syst. No. 1585a) übergeführt (ILES, REMSEN, *B.* **11**, 229).

eso-Chlor-p-xylol-eso-sulfonsäure $C_8H_9O_3ClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus eso-Chlor-p-xylol (Bd. V, S. 384) und rauchender Schwefelsäure (KLUGE, *B.* **18**, 2099). — Krystalle. — $NaC_8H_8O_3ClS + H_2O$. Ziemlich leicht lösliche Prismen. — $Ba(C_8H_8O_3ClS)_2 + H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln.

5-Brom-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_9O_3BrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) durch Austausch der Aminogruppe gegen Brom auf dem Wege der Diazotierung (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 141). — $Ba(C_8H_8O_3BrS)_2 + 2 H_2O$. Blättchen.

Chlorid $C_8H_8O_2ClBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol oder Ligroin). F: 77—78° (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 142).

Amid $C_8H_{10}O_2NBrS = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blättchen (aus Benzol oder $CHCl_3$). F: 200—201°; leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in siedendem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol (N., K., *B.* **19**, 142).

3.6-Dibrom-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_8O_3Br_2S = (CH_3)_2C_6HBr_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 40 g 2.5-Dibrom-p-xylol und 100 g Pyroschwefelsäure (mit 20% SO_3) bei höchstens 80° (MOODY, NICHOLSON, *Soc.* **57**, 976). — Nadeln. Schmilzt bei 151° unter Zersetzung. — $NaC_8H_7O_3Br_2S + H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_8H_7O_3Br_2S)_2$. Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_8H_7O_2ClBr_2S = (CH_3)_2C_6HBr_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Behandeln des getrockneten Natriumsalzes der 3.6-Dibrom-p-xylol-sulfonsäure-(2) mit PCl_5 (M., N., *Soc.* **57**, 977). — Nadeln (aus Ligroin). F: 78—79°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Amid $C_8H_9O_2NBr_2S = (CH_3)_2C_6HBr_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Chlorids in verd. Alkohol mit wäßr. Ammoniak (M., N., *Soc.* **57**, 977). — F: 198°.

p-Xylol-eso-thiosulfonsäure-[2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{16}H_{18}O_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Möglicherweise besitzt das in Bd. IX, S. 1062 aufgeführte Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

12. ***1.4-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(1¹), p-Xylol-sulfonsäure-(1¹), p-Xylol-ω-sulfonsäure, „p-Xylylsulfonsäure"*** $C_8H_{10}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus ω-Chlor-p-xylol (Bd. V, S. 384) durch Einw. von Natriumsulfit (BONOMI DA MONTE, ZOSO, *G.* **27** II, 469). — Elektrolytische Dissoziation: B. D. M., Z. — $Ba(C_8H_9O_3S)_2 + 2H_2O$. Blättchen.

4. Sulfonsäuren $C_9H_{12}O_3S$.

1. ***1-Propyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_9H_{12}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von gewöhnlicher (MOODY, *Chem. N.* **79**, 81; *C.* **1899** I, 682) oder schwach rauchender (SPICA, *G.* **8**, 408) Schwefelsäure auf Propylbenzol, neben 1-Propyl-benzol-sulfonsäure-(4); bei der fraktionierten Krystallisation der Bariumsalze bleibt das leichter lösliche Salz der 2-Sulfonsäure in den Mutterlaugen (SP.). — *Darst.* Durch Reduktion von (nicht näher beschriebener) 4-Brom-1-propyl-benzol-sulfonsäure-(2) (M.). — Erfährt durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° keine Umlagerung (M.). Liefert bei der Kalischmelze o-Propyl-phenol (Bd. VI, S. 499) (SPICA, *G.* **8**, 418). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (SP.). — $Pb(C_9H_{11}O_3S)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Blättchen von seifenartiger Beschaffenheit. Sehr leicht löslich in Wasser (SP.).

Amid $C_9H_{13}O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 128° (MOODY, *Chem. N.* **79**, 81; *C.* **1899** I, 682). — Läßt sich durch Oxydation mit Permanganat in Saccharin (Syst. No. 4277) überführen (M.).

2. ***1-Propyl-benzol-sulfonsäure-(3)*** $C_9H_{12}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion der (nicht beschriebenen) 2 oder 6-Brom-1-propyl-benzol-sulfonsäure-(3) (MOODY, *Chem. N.* **79**, 81; *C.* **1899** I, 682). — Lagert sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° nicht um.

Amid $C_9H_{13}O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 57° (M., *Chem. N.* **79**, 81; *C.* **1899** I, 682).

3. ***1-Propyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_9H_{12}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht beim Behandeln von Propylbenzol mit schwach rauchender (FITTIG, SCHAEFFER, KÖNIG, *A.* **149**, 330; SPICA, *G.* **8**, 408) oder gewöhnlicher konzentrierter (MOODY, *Chem. N.* **79**, 81; *C.* **1899** I, 682) Schwefelsäure, neben wenig 1-Propyl-benzol-sulfonsäure-(2) (MOO.; vgl. SP.). — Liefert bei der Kalischmelze p-Propyl-phenol (Bd. VI, S. 500) (SPICA, *G.* **8**, 411). — $KC_9H_{11}O_3S + {}^1/_2H_2O$ Perlmutterglänzende, zu Blättchen vereinigte Nadeln (aus kochendem Alkohol). Äußerst löslich in Wasser (R. MEYER, BAUR, *A.* **219**, 296). — $Ca(C_9H_{11}O_3S)_2$ (bei 150°) (F., SCH., K.). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2$. Nadeln (F., SCH., K.; R. MEY., B.). Fettglänzende Blättchen (SP.). — $Pb(C_9H_{11}O_3S)_2 + H_2O$. Schuppen. Löslich in warmem Wasser (SP.).

Amid $C_9H_{13}O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Sulfonsäure durch sukzessive Einw. von PCl_5 und NH_3 (R. MEYER, BAUR, *A.* **219**, 298). — Fischschuppenartige glänzende Blätter (aus Wasser). F: 110° (R. MEY., B.), 109—110° (MOODY, *Chem. N.* **79**, 81; *C.* **1899** I, 682). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (R. MEY., B.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Sulfamid-benzoesäure (Syst. No. 1585) (MOO.).

4. ***Propylbenzol-sulfonsäure-(x)*** $C_9H_{12}O_3S = C_9H_{11}\cdot SO_3H$. Eine Säure $C_9H_{12}O_3S$, die möglicherweise als eine Propylbenzolsulfonsäure aufzufassen ist, s. Bd. VI, S. 571 im Artikel Zimtalkohol.

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3●

5. ***1-Isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2), Cumol-sulfonsäure-(2)*** $C_9H_{12}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 1-Isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4) aus Isopropylbenzol und schwach rauchender Schwefelsäure; man trennt beide Säuren durch Darstellung der Bariumsalze; das der 2-Sulfonsäure ist in Wasser leichter löslich als das der 4-Sulfonsäure (SPICA, *G.* **9**, 434, 437). 1-Isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2) kann beim Sulfurieren von Isopropylbenzol mit konz. Schwefelsäure in der Wärme höchstens in sehr geringer Menge entstehen (R. MEYER, BAUR, *A.* **219**, 299). — Liefert bei der Kalischmelze o-Isopropyl-phenol (Bd. VI, S. 504) (SPICA, *G.* **9**, 442; **10**, 246). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + 3$ oder $3^1/_2 H_2O$. Mikroskopische Warzen (SP., *G.* **9**, 437). — $Pb(C_9H_{11}O_3S)_2 + 3$ (?) H_2O. Leicht löslich in Wasser (SP., *G.* **9**, 438).

6. ***1-Isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4), Cumol-sulfonsäure-(4)*** $C_9H_{12}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das (nicht beschriebene) Chlorid entsteht neben anderen Produkten aus Isopropylbenzol durch Sulfurylchlorid + Aluminiumchlorid (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2944). Die Säure bildet sich aus Isopropylbenzol und rauchender Schwefelsäure (GERHARDT, CAHOURS, *A. ch.* [3] **1**, 90; *A.* **38**, 92; JACOBSEN, *A.* **146**, 86; FITTIG, SCHAEFFER, KÖNIG, *A.* **149**, 329), neben wenig 1-Propyl-benzol-sulfonsäure-(2) (SPICA, *G.* **9**, 437; vgl. jedoch R. MEYER, BAUR, *A.* **219**, 299). — Die freie Säure krystallisiert (im Exsiccator) in kleinen zerfließlichen Schuppen (J.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; zerfließt an feuchter Luft (J.). — Zerfällt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in Isopropylbenzol und Schwefelsäure (J.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit alkal. $KMnO_4$-Lösung entsteht 1^1-Oxy-1-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1552) (R. M., B.). Gibt beim Schmelzen mit Kali p-Isopropyl-phenol (Bd. VI, S. 505) (PATERNÒ, SPICA,, *G.* **6**, 535). — $KC_9H_{11}O_3S$ (bei 150°). Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (F., SCH., K.). — $AgC_9H_{11}O_3S$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; bräunt sich am Licht; zersetzt sich bei etwa 140° (J.). — $Mg(C_9H_{11}O_3S)_2 + 7 H_2O$. Krystalle. Löslich in 3—4 Tln. Wasser (J.). — $Ca(C_9H_{11}O_3S)_2$ + aq. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (J.; F., SCH., K.), weniger in Alkohol und Äther (J.). — $Sr(C_9H_{11}O_3S)_2 + 2 H_2O$. Nadeln. Löslich in 1 Tl. kaltem Wasser (J.). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + x H_2O$. Blättchen (G., C.; J.; F., SCH., K.). Enthält lufttrocken $1 H_2O$ (F., SCH., K.); ist wasserfrei (J.). Löslich in 18 Tln. Wasser bei 60° und in weniger als 2 Tln. siedendem Wasser (J.). Wird aus der alkoh. Lösung durch Äther gefällt (J.). — $Pb(C_9H_{11}O_3S)_2 + H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen (J.; SP.).

Amid $C_9H_{13}O_2NS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Man führt das Natriumsalz der 1-Isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4) mit PCl_5 in das Chlorid über und erhitzt dieses mit alkoh. Ammoniak auf 108° (SPICA, *G.* **9**, 439). — Blätter (aus Wasser). F: 106,5—107° (SP.), 107—108° (R. MEYER, BAUR, *A.* **219**, 300). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (R. M., B.), leicht löslich in Alkohol (SP.).

7. ***α-[1-Methyl-2-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure], α-[2-Äthyl-toluol-eso-sulfonsäure]*** $C_9H_{12}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von o-Äthyl-toluol mit Schwefelsäure (3 Tle. konz. Schwefelsäure, 1 Tl. Pyroschwefelsäure) in sehr geringer Menge neben der β-Säure (s. u.) (CLAUS, PIESZCEK, *B.* **19**, 3090). — Barium- und Bleisalz sind in Wasser schwer löslich.

8. ***β-[1-Methyl-2-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure], β-[2-Äthyl-toluol-eso-sulfonsäure]*** $C_9H_{12}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* s. bei der α-Säure. — Kleine Krystalle. Sehr leicht zerfließlich (CLAUS, PIESZCEK, *B.* **19**, 3091). — $NaC_9H_{11}O_3S + H_2O$. Blätter. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $KC_9H_{11}O_3S + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_{11}O_3S)_2 + H_2O$. Hellblaue Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_9H_{11}O_3S)_2 + 2 H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + 3 H_2O$. Dünne Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_9H_{11}O_3S)_2 + 3 H_2O$. Dünne Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

9. ***α-[1-Methyl-3-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure], α-[3-Äthyl-toluol-eso-sulfonsäure]*** $C_9H_{12}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Lösen von m-Äthyl-toluol in konz. Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren; bindet man an Baryt, so krystallisiert zunächst das Salz der α-Säure, dann jenes der β-Säure (WROBLEWSKI, *A.* **192**, 199). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + 6 H_2O$. Große Krystalle.

10. ***β-[1-Methyl-3-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure], β-[3-Äthyl-toluol-eso-sulfonsäure]*** $C_9H_{12}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* s. o. bei der α-Sulfonsäure. — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + 3 H_2O$. Kleine Prismen (W., *A.* **192**, 199).

11. ***1-Methyl-4-äthyl-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Äthyl-toluol-sulfonsäure-(2)***, „α-[4-Äthyl-toluol-sulfonsäure]" $C_9H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben sehr wenig β-Säure (s. No. 12) bei 4-stdg. Erhitzen von 10 Tln. p-Äthyl-toluol mit 25 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade; man trennt die Säuren durch Darstellung der Bariumsalze; zuerst krystallisiert das α-Salz (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 890; *A. ch.* [7] **10**, 28). Beim Erhitzen von 10 Tln. p-Äthyl-toluol mit 13 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. rauchender Schwefelsäure auf 130° (DEFREN, *B.* **28**, 2649). — Glitzernde Blättchen mit $1^1/_2 H_2O$. F: 59° bis 60°; sehr leicht löslich in Wasser; zerfließt an der Luft (D.). — $NaC_9H_{11}O_3S + 1^1/_2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser; ist nach Entwässerung unlöslich in absol. Alkohol (D.). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + 2H_2O$ (D.; B.). Tafeln bezw. Nadeln. Leicht löslich in Wasser; nach Entwässerung unlöslich in absol. Alkohol und Äther (D.).

CH_3 / SO_3H / C_2H_5

Chlorid $C_9H_{11}O_2ClS = C_2H_5\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure und PCl_5 (D., *B.* **28**, 2650). — Tafeln. F: +3°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Amid $C_9H_{13}O_2NS = C_2H_5\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und trocknem Ammoniumcarbonat (D., *B.* **28**, 2650). — Wawellitartige Krystalle. F: 71° (D., *B.* **29**, 190), 70° (G. SCHULTZ, *B.* **42**, 3616). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser (D., *B.* **28**, 2650). — Wird von Chromsäure zu 4-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(3) (Syst. No. 1585a) oxydiert (G. SCH.).

12. ***1-Methyl-4-äthyl-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Äthyl-toluol-sulfonsäure-(3)***, „β-[4-Äthyl-toluol-sulfonsäure]" $C_9H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel 1-Methyl-4-äthyl-benzol-sulfonsäure-(2). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslicher als das Salz der 2-Sulfonsäure (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 892; *A. ch.* [7] **10**, 31).

CH_3 / SO_3H / C_2H_5

13. ***Derivate von 1-Methyl-4-äthyl-benzol-eso-sulfonsäuren*** $C_9H_{12}O_3S = C_2H_5\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppen.***

eso-Chlor-1-methyl-4-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure $C_9H_{11}O_3ClS = C_2H_5\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von 2 oder 3-Chlor-4-äthyl-toluol (Bd. V, S. 398) bei 130° (DEFREN, *B.* **28**, 2652). — Zerfließliche Blättchen. — $Ba(C_9H_{10}O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid $C_9H_{10}O_2Cl_2S = C_2H_5\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure und PCl_5 (D., *B.* **28**, 2652). — Öl. Erstarrt nicht bei —15°.

2-Brom-1-methyl-4-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure $C_9H_{11}O_3BrS = C_2H_5\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von 2-Brom-4-äthyl-toluol (DEFREN, *B.* **28**, 2653). — Zerfließliche Platten. — $NaC_9H_{10}O_3BrS + H_2O$. Dünne Blättchen. Äußerst leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + 5H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_9H_{10}O_2ClBrS = C_2H_5\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure und PCl_5 (D., *B.* **28**, 2653). — Öl. Erstarrt nicht bei —10°.

Amid $C_9H_{12}O_2NBrS = C_2H_5\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 143°; etwas löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (D., *B.* **28**, 2653).

14. ***1.2.3-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(4), Hemellitol-sulfonsäure-(4)***[1]) $C_9H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Hemellitol und warmer konz. Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* **19**, 2517). — Wasserhaltige sechsseitige Blättchen oder Tafeln (aus verd. Schwefelsäure). — $NaC_9H_{11}O_3S + H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Calciumsalz. In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser.

CH_3 / CH_3 / CH_3 / SO_3H

Amid $C_9H_{13}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 195—196° (J., *B.* **19**, 2518). — Liefert mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung 2 isomere Sulfamidxylylsäuren (Syst. No. 1585a) (J., *B.* **19**, 2519).

15. ***1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(3), Pseudocumol-sulfonsäure-(3)*** $C_9H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel. (Vgl. auch No. 18 auf S. 135.) *B.* Aus Durol und konz. Schwefelsäure bei 100° neben Pseudocumol-sulfonsäure-(6) und anderen Produkten (JACOBSEN, *B.* **19**, 1212; vgl. 1218). Durch Behandeln des Natriumsalzes der 6-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(3)

CH_3 / CH_3 / SO_3H / CH_3

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung von v. AUWERS, F. WIEKERS, *B.* **58**, 2815.

oder der 5.6-Dibrom-pseudocumol-sulfonsäure-(3) mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak (J., *B.* **19**, 1222). — $NaC_9H_{11}O_3S$. Sehr kleine Blättchen oder flache Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{13}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Kleine flache Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 113° (unscharf) (J., *B.* **19**, 1223).

6-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(3) $C_9H_{11}O_3BrS = (CH_3)_3C_6HBr\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben 5.6-Dibrom-pseudocumol-sulfonsäure-(3) und 3.5.6-Tribrom-pseudocumol beim Behandeln von geschmolzenem 5.6-Dibrom-pseudocumol mit Chlorsulfonsäure (JACOBSEN, *B.* **19**, 1221, 1223). Aus 6-Brom-pseudocumol und schwach rauchender Schwefelsäure (J., *B.* **19**, 1223). — Wird von konz. Salzsäure bei 170° in 6-Brom-pseudocumol und H_2SO_4 gespalten. Wird von Zinkstaub und wäßr. Ammoniak zu Pseudocumol-sulfonsäure-(3) reduziert. — $NaC_9H_{10}O_3BrS + \frac{1}{2}H_2O$. Perlmutterglänzende Blätter. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

Amid $C_9H_{12}O_2NBrS = (CH_3)_3C_6HBr\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158°; mäßig leicht löslich in Alkohol (J., *B.* **19**, 1223).

5.6-Dibrom-pseudocumol-sulfonsäure-(3) $C_9H_{10}O_3Br_2S = (CH_3)_3C_6Br_2\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben 6-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(3) und 3.5.6-Tribrom-pseudocumol beim Behandeln von geschmolzenem 5.6-Dibrom-pseudocumol mit Chlorsulfonsäure; man verdünnt mit Wasser und sättigt mit Natron (JACOBSEN, *B.* **19**, 1221). — Wird von Zinkstaub und wäßr. Ammoniak in Pseudocumol-sulfonsäure-(3) umgewandelt. — $NaC_9H_9O_3Br_2S$. Schuppen (aus siedendem Wasser). Krystallisiert aus kalten Lösungen mit 1 H_2O in Prismen. Sehr schwer löslich auch in siedendem Wasser. — $Ba(C_9H_9O_3Br_2S)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich auch in siedendem Wasser.

Amid $C_9H_{11}O_2NBr_2S = (CH_3)_3C_6Br_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 250° unter völliger Zersetzung (JACOBSEN, *B.* **19**, 1222).

16. ***1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(5), Pseudocumol-sulfonsäure-(5)*** $C_9H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(5) durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak (JACOBSEN, *B.* **22**, 1582). Beim Behandeln von Pseudocumol mit konz. Schwefelsäure, zuletzt bei 80—90° (J., *A.* **184**, 189, 199; vgl. ERNST, FITTIG, *A.* **139**, 188). Das Chlorid entsteht neben anderen Produkten aus Pseudocumol durch Sulfurylchlorid + Aluminiumchlorid (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2943). — *Darst.* aus Steinkohlenteer: J., *A.* **184**, 199; G. SCHULTZ, *B.* **42**, 3603. — Große würfelähnliche Krystalle (aus verd. Schwefelsäure) (J., *A.* **184**, 198); diese Krystalle (J.), ebenso die aus konz. Salzsäure oder Wasser erhaltenen (CRAFTS, *Am. Soc.* **23**, 238; *B.* **34**, 1352), enthalten 2 H_2O und sind monoklin nach BODEWIG (*Z. Kr.* **3**, 381; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 750), rhombisch nach WEBER (*B.* **42**, 3603). F: 112° bezw. 111° (CRAFTS, *Am. Soc.* **23**, 238; *B.* **34**, 1352), 111—112° (KELBE, PATHE, *B.* **19**, 1546). In kalter konz. Salzsäure fast unlöslich (CR.). Elektrisches Leitvermögen der Säure: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 77. — Die Säure wird von überhitztem Wasserdampf bei 250° in Pseudocumol und Schwefelsäure gespalten (G. SCH.). Über die Abspaltung der Sulfogruppe durch Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: CRAFTS, *Am. Soc.* **23**, 249; *B.* **34**, 1361; *Bl.* [4] **1**, 922. Wird von Brom und Wasser unter verschiedenen Bedingungen zum größeren Teile in H_2SO_4 und 5-Brom-pseudocumol zerlegt; daneben entsteht etwas 3-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(5) (K., P.). Durch Schmelzen mit Kali erhält man zunächst 2.4.5-Trimethyl-phenol; bei anhaltendem Schmelzen mit Kali entsteht 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzoesäure (Bd. X, S. 264) (REUTER, *B.* **11**, 29, 30; vgl. J., *B.* **12**, 435). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Sulfonsäure mit Natriumformiat entsteht Durylsäure (Bd. IX, S. 554) (R.).

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, CH_3 rechts oben, CH_3 unten, HO_3S links.)

Verbindung mit Phosphorsäure $C_9H_{12}O_3S + H_3PO_4$. *B.* Durch Lösen von Pseudocumol-sulfonsäure-(5) in der vierfachen Gewichtsmenge Phosphorsäure (D: 1,75—1,76) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 356). Nadeln.

Salze der Pseudocumol-sulfonsäure-(5). $NaC_9H_{11}O_3S$. Krystallisiert mit 1 H_2O und mit 5 H_2O in Blättchen (KELBE, PATHE, *B.* **19**, 1546). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 82. — $KC_9H_{11}O_3S + H_2O$. Prismen. In Wasser ziemlich schwer löslich (K., P.). Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: O., *Ph. Ch.* **1**, 86. — $AgC_9H_{11}O_3S + H_2O$. Nadeln. In Wasser ziemlich schwer löslich (K., P.). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung und Überführungszahl: LOEB, NERNST, *Ph. Ch.* **2**, 957. — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2$. Scheidet sich oberhalb 10° in Krystallschuppen aus (J., *A.* **184**, 195). 100 Tle. Wasser lösen bei 11,5° 4,50 Tle. Salz (J.). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + H_2O$. Warzen (ERNST, FITTIG, *A.* **139**, 188) bezw. Blättchen (K., P.). In Wasser schwer löslich (E., F.; K., P.). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + 2H_2O$. Große Tafeln. Scheidet sich zwischen 0° und +5° aus (J.). — Dimethylaminsalz

$C_2H_7N + C_9H_{12}O_3S$. Krystalle. Beginnt bei 107° zu schmelzen, ist bei 135° geschmolzen (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 419).

Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_9H_{11}O_2ClS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der entsprechenden Sulfonsäure und PCl_5 (vgl. JACOBSEN, *A.* **184**, 184; SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 418). Eine weitere Bildung s. bei der Sulfonsäure. — Große Prismen (aus Äther). F: 61° (RADLOFF, *B.* **11**, 32), 61—62° (SCH.).

Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-amid $C_9H_{13}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-chlorid und konz. Ammoniak (vgl. JACOBSEN, *A.* **184**, 184). — Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HINTZE, *Z. Kr.* **13**, 601; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 750). F: 175° (ANSCHÜTZ, *A.* **235**, 184), 181° (J., *B.* **19**, 2514; G. SCHULTZ, *B.* **42**, 3616). 1 Tl. löst sich in 7000 Tln. Wasser von 0°, in 380 Tln. siedendem Wasser, in 4,4 Tln. siedendem 83%igem Alkohol und in 84 Tln. dieses Alkohols bei 0°, Äther löst weniger als Alkohol (J., *A.* **184**, 185). — Zerfällt mit überschüssiger konz. Salzsäure bei 173—175° in NH_3, Schwefelsäure und Pseudocumol; erhitzt man mit einer geringeren Menge Salzsäure, so entsteht Di-[pseudocumol-sulfonyl-(5)]-amin (S. 133) (JACOBSEN, *A.* **184**, 186). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung oder verd. alkal. $KMnO_4$-Lösung 5-Sulfamid-asymm.-m-xylylsäure (Syst. No. 1585a) (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* **16**, 190).

Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-methylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid, Methylamin und Kalilauge (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 418). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90—91°. Löslich in Benzol.

Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-dimethylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid, Dimethylamin und Kalilauge (SCH., *R.* **16**, 418). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116°. Löslich in Benzol.

Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-äthylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 98°; schwer löslich in Äther (SCH., *R.* **16**, 420).

[Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-aminoessigsäure, [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin $C_{11}H_{15}O_4NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben wenig [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycyl-glycin aus Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-chlorid und Glycin oder Glycin-hydrochlorid in Natronlauge (ROSENGREN, *Acta Universitatis Lundensis* **30**, 2. Abt., Abhandl. V, S. 2; *B.* **27** Ref., 888). — Nadeln (aus Wasser). F: 125° (R.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,48 \times 10^{-4}$ (LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 460). — Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien (R.). — Salze: R. $NH_4C_{11}H_{14}O_4NS$. Rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $NaC_{11}H_{14}O_4NS$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_{11}H_{14}O_4NS$. Tafeln. Leicht löslich. — $Mg(C_{11}H_{14}O_4NS)_2 + 5H_2O$. Federförmige Krystalle. Leicht löslich. — $Ca(C_{11}H_{14}O_4NS)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_{11}H_{14}O_4NS)_2$. Rechtwinklige Tafeln. Sehr wenig löslich in Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{19}O_4NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin mit Alkohol und Schwefelsäure (ROSENGREN). — Würfelähnliche Krystalle (aus Alkohol), rechtwinklige Tafeln (aus Wasser). F: 77°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Amid $C_{11}H_{16}O_3N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester und konz. Ammoniaklösung (ROSENGREN). — Würfelähnliche Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 167°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

[Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycyl-glycin $C_{13}H_{18}O_5N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. oben bei [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin. — Nädelchen. F: 211° (Zers.); unlöslich in Äther; schwer löslich in Wasser (ROSENGREN, *Acta Univ. Lund.* **30**, 2. Abt., Abhandl. V, S. 17; *B.* **27** Ref., 888). — $KC_{13}H_{17}O_5N_2S$. Sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ca(C_{13}H_{17}O_5N_2S)_2 + 2H_2O$. Schüppchen. — $Ba(C_{13}H_{17}O_5N_2S)_2$. Flocken.

Äthylester $C_{15}H_{22}O_5N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycyl-glycin mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (R.). — Blätter. F: 136°.

Amid $C_{13}H_{19}O_4N_3S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Äthylesters mit konz. Ammoniaklösung (R.). — Nadeln. F: 170°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

N-Nitroso-N-{[pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycyl}-glycin $C_{13}H_{17}O_6N_3S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine gekühlte wäßr. Lösung des [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycyl-glycins (ROSENGREN, *Acta Univ. Lund.* **30**, 2. Abt., Abhandl. V, S. 20). — Feine Nädelchen. F: 128°.

N-[Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-N-acetyl-aminoessigsäure, N-[Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-N-acetyl-glycin $C_{13}H_{17}O_5NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.*

Aus [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin und Essigsäureanhydrid in gelinder Wärme (R., *Acta Univ. Lund.* **30**, 2. Abt., Abhandl. V, S. 15; *B.* **27** Ref., 888). — Undeutliche Krystalle. F: 158° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol.

Äthylester $C_{15}H_{21}O_5NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-N-acetyl-glycin beim Erwärmen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (R.). — Nadeln. F: 90°.

Di-[pseudocumol-sulfonyl-(5)]-amin, Dipseudocumolsulfimid $C_{18}H_{23}O_4NS_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2]_2NH$. *B.* Man erhitzt das Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-amid mit konzentrierter (nicht überschüssiger) Salzsäure auf höchstens 175° im Druckrohr (Jacobsen, *A.* **184**, 187). — F: 177°. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren in feinen Krystallschuppen gefällt. Sehr wenig löslich in heißem, fast gar nicht in kaltem Wasser.

N-Nitroso-N-[pseudocumol-sulfonyl-(5)]-aminoessigsäure, N-Nitroso-N-[pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin $C_{11}H_{14}O_5N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine ätherische Lösung des [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycins (Rosengren, *Acta Universitatis Lundensis* **30**, 2. Abt., Abhandl. V, S. 12). — Nadeln. F: 180° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Wird von heißem Wasser zersetzt.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_5N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine äther. Lösung des [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin-äthylesters (R.).

3-Chlor-pseudocumol-sulfonsäure-(5)-amid $C_9H_{12}O_2NClS = (CH_3)_3C_6HCl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Man leitet Chlor in eine wäßr. Suspension von [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin bis zur Sättigung und setzt die Flüssigkeit dem Sonnenlicht aus; nebenbei entsteht [3-Chlor-pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin (Rosengren, *Acta Universitatis Lundensis* **30**, 2. Abt., Abhandl. V, S. 9, 11). — Nadeln (aus Wasser). F: 182°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

[3-Chlor-pseudocumol-sulfonyl-(5)]-aminoessigsäure, [3-Chlor-pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin $C_{11}H_{14}O_4NClS = (CH_3)_3C_6HCl \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. bei 3-Chlor-pseudocumol-sulfonsäure-(5)-amid. — Krystalle (aus Wasser). F: 150°; schwer löslich in Wasser (R., *Acta Univ. Lund.* **30**, 2. Abt., Abhandl. V, S. 9). — $Mg(C_{11}H_{13}O_4NClS)_2 + 5^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus siedendem Wasser). — $Ca(C_{11}H_{13}O_4NClS)_2 + H_2O$. Wenig lösliche Blättchen. — $Ba(C_{11}H_{13}O_4NClS)_2$. Sehr wenig lösliche Schuppen.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_4NClS = (CH_3)_3C_6HCl \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [3-Chlor-pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (R.). — Nädelchen. F: 84°. Schwer löslich in Wasser.

3-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(5) $C_9H_{11}O_3BrS = (CH_3)_3C_6HBr \cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Brom-pseudocumol (Bd. V, S. 402) und konz. Schwefelsäure bei 100° (Jacobsen, *B.* **21**, 2822; vgl. Kelbe, Pathe, *B.* **19**, 1551). Bei 4-wöchiger Einw. von kalter, schwach rauchender Schwefelsäure auf 5-Brom-pseudocumol, neben 3-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(6) und sehr wenig eso-Tribrom-pseudocumol (Jacobsen, *B.* **22**, 1580). Bei der Einw. von Brom und Wasser auf Pseudocumol-sulfonsäure-(5) unter verschiedenen Bedingungen, in geringer Menge neben 5-Brom-pseudocumol (Kelbe, Pathe, *B.* **19**, 1547, 1548). — Lange breite Nadeln (aus Salzsäure) mit $1^1/_2$ (?) H_2O (K., P.). F: 116° (K., P.). — Wird durch Wasserdampf bei 200—215° in H_2SO_4 und 3-Brom-pseudocumol zerlegt (K., P.). Wird von Zinkstaub + NH_3 in die Pseudocumol-sulfonsäure-(5) übergeführt (J., *B.* **22**, 1582). — $NH_4C_9H_{10}O_3BrS$. Sechsseitige Blätter oder Tafeln (J., *B.* **22**, 1584). — $NaC_9H_{10}O_3BrS + H_2O$. Prismen, Blättchen oder Nadeln (aus Wasser) (J., *B.* **22**, 1584). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser; sehr wenig löslich in Alkohol (J., *B.* **22**, 1584; vgl. dagegen K., P.). — $KC_9H_{10}O_3BrS + H_2O$ (K., P.). Sechsseitige Blättchen oder breite Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (J., *B.* **22**, 1584). — $AgC_9H_{10}O_3BrS + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (K., P.). — $Mg(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Sechseckige Tafeln (J., *B.* **22**, 1585). — $Ca(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Lange Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem, mehr in heißem Wasser (J., *B.* **22**, 1585). — $Ba(C_9H_{10}O_3BrS)_2$ (lufttrocken) (J., *B.* **22**, 1585). Tafeln (K., P.), Nadeln und Prismen (J.). Auch in siedendem Wasser fast unlöslich (J.). — $Pb(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Wasser (K., P.).

3-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(5)-amid $C_9H_{12}O_2NBrS = (CH_3)_3C_6HBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188° (Kelbe, Pathe, *B.* **19**, 1551), 185° (Jacobsen, *B.* **22**, 1585). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in verdünnter Natronlauge (J.).

[3-Brom-pseudocumol-sulfonyl-(5)]-aminoessigsäure, [3-Brom-pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin $C_{11}H_{14}O_4NBrS = (CH_3)_3C_6HBr \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(5)-chlorid (erhalten aus dem Natriumsalz der betreffenden Säure und PCl_5) und Glycin (Rosengren, *Acta Universitatis Lundensis* **30**, 2. Abt., Abhandl. V,

S. 6; *B.* **27** Ref., 888). Neben 3-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(5)-amid und Tribrompseudocumol aus [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin (S. 132) in Wasser und Brom (R.). — Rechtwinklige Tafeln (aus Wasser). F: 170°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $NaC_{11}H_{13}O_4NBrS + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser. — $KC_{11}H_{13}O_4NBrS$. Schuppen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Mg(C_{11}H_{13}O_4NBrS)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser. — $Ca(C_{11}H_{13}O_4NBrS)_2 + 4H_2O$. Ziemlich schwer löslich. — $Ba(C_{11}H_{13}O_4NBrS)_2$. Rechtwinklige Tafeln. Sehr wenig löslich.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_4NBrS = (CH_3)_3C_6HBr\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [3-Brom-pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (R.). — Nadeln. F: 88°.

Amid $C_{11}H_{15}O_3N_2BrS = (CH_3)_3C_6HBr\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester und konz. Ammoniaklösung (R.). — Nädelchen. F: 206°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

N-Nitroso-N-[3-brom-pseudocumol-sulfonyl-(5)]-aminoessigsäure, N-Nitroso-N-[3-brom-pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin $C_{11}H_{13}O_5N_2BrS = (CH_3)_3C_6HBr\cdot SO_2\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine äther. Lösung des [3-Brom-pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycins (Rosengren, *Acta Univ. Lund.* **30**, 2. Abt., Abhandl. V, S. 14). — Nadeln (aus Äther). F: 126°. — $NaC_{11}H_{12}O_5N_2BrS + xH_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

3-Nitro-pseudocumol-sulfonsäure-(5)-amid $C_9H_{12}O_4N_2S = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus [Pseudocumol-sulfonyl-(5)]-glycin und Salpetersäure unter Abspaltung von Essigsäure (Rosengren, *Acta Universitatis Lundensis* **30**, 2. Abt., Abhandl. V, S. 12). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. F: 155°.

17. ***1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), Pseudocumol-sulfonsäure-(6)*** $C_9H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel. (Vgl. auch No. 18 auf S. 135.) *B.* Neben Pseudocumol-sulfonsäure-(3) und anderen Produkten aus Durol und konz. Schwefelsäure bei 100° (Jacobsen, *B.* **19**, 1212; vgl. 1218). Durch Behandlung von 3-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(6) mit Zinkstaub und Ammoniak (J., *B.* **22**, 1582). Durch Behandeln von 5-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(6) mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak (Jacobsen, *B.* **19**, 1218) oder mit Natriumamalgam in verd. alkoh. Lösung (Kelbe, Pathe, *B.* **19**, 1555). — Liefert beim Schmelzen mit Kali 6-Oxy-pseudocumol (Bd. VI, S. 518) (J.). — $NaC_9H_{11}O_3S + 1H_2O$ (K., P.). Nadeln und Blättchen (J.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem Wasser (J.). — $KC_9H_{11}O_3S + H_2O$ (K., P.). — $AgC_9H_{11}O_3S + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (K., P.). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2$. Dünne Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (J.). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (K., P.).

CH_3
HO_3S — ⟨ ⟩ — CH_3
CH_3

Amid $C_9H_{13}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Pseudocumol-sulfonsäure-(6) auf gewöhnliche Weise (Jacobsen, *B.* **19**, 1212). Aus 5-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(6)-amid mit Natriumamalgam (Kelbe, Pathe, *B.* **19**, 1556). — Nadeln (aus verd. Alkohol), dicke Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 172° (J., *B.* **19**, 1219), 178—179° (K., P.). Leicht löslich in Alkohol (J., *B.* **19**, 1219), schwer in Wasser (K., P.).

3-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(6) $C_9H_{11}O_3BrS = (CH_3)_3C_6HBr\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht bei 4-wöchiger Einw. von kalter, schwach rauchender Schwefelsäure auf 5-Brom-pseudocumol, neben 3-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(5) und sehr wenig eso-Tribrom-pseudocumol (Jacobsen, *B.* **22**, 1580). — Wird von Zinkstaub und Ammoniak in Pseudocumol-sulfonsäure-(6) umgewandelt. — $NH_4C_9H_{10}O_3BrS$. Sechsseitige Blätter. — $NaC_9H_{10}O_3BrS + H_2O$. Flache Prismen (aus Alkohol). — $KC_9H_{10}O_3BrS + H_2O$. Blättchen. — $Mg(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus heißem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_9H_{10}O_3BrS)_2$. Tafeln (aus heißem Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{12}O_2NBrS = (CH_3)_3C_6HBr\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 194,5° (Jacobsen, *B.* **22**, 1586).

5-Brom-pseudocumol-sulfonsäure-(6) $C_9H_{11}O_3BrS = (CH_3)_3C_6HBr\cdot SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von 5-Brom-pseudocumol in schwach rauchender Schwefelsäure (Jacobsen, *B.* **19**, 1218; Kelbe, Pathe, *B.* **19**, 1553). — Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Salzsäure); F: 121° (K., P.). — Wird von Zinkstaub und Ammoniak (J.) oder von Natriumamalgam (K., P.) in Pseudocumol-sulfonsäure-(6) übergeführt. — $NaC_9H_{10}O_3BrS + H_2O$. Nadeln oder Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (J.). — $KC_9H_{10}O_3BrS + H_2O$. Blättchen. In Wasser ziemlich schwer löslich (K., P.). — $Cu(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + 4H_2O$. Bläuliche Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser (K., P.). — $Ca(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (J.). — $Ba(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Pulver. Fast unlöslich in Wasser (K., P.).

Amid $C_9H_{12}O_2NBrS = (CH_3)_3C_6HBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (JACOBSEN, *B.* **19**, 1218), 183—184° (KELBE, PATHE, *B.* **19**, 1554). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (J.). — Starke Salzsäure liefert bei 170° 5-Brom-pseudocumol (J.).

18. ***Derivate von Pseudocumol-eso-sulfonsäuren*** $C_9H_{12}O_3S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_3H$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.***

5-Fluor-pseudocumol-sulfonsäure-(3 oder 6) $C_9H_{11}O_3FS = (CH_3)_3C_6HF \cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Fluor-pseudocumol (Bd. V, S. 402) und konz. oder schwach rauchender Schwefelsäure (TÖHL, MÜLLER, *B.* **26**, 1109). Entsteht auch aus 5-Fluor-3 oder 6-chlor-pseudocumol und rauchender Schwefelsäure oder aus 5-Fluor-3 oder 6-brom-pseudocumol und konz. Schwefelsäure (T., M.). — Tafeln (aus Äther). F: 115—116°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $NaC_9H_{10}O_3FS + 4H_2O$. Blätter. — $Ba(C_9H_{10}O_3FS)_2 + H_2O$. Warzen. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_9H_{10}O_2ClFS = (CH_3)_3C_6HF \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Fluor-pseudocumol-sulfonsäure-(3 oder 6) und PCl_5 (T., M., *B.* **26**, 1110). — F: 36—37°.

Amid $C_9H_{12}O_2NFS = (CH_3)_3C_6HF \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (T., M., *B.* **26**, 1110).

3-Chlor-pseudocumol-sulfonsäure-(5 oder 6) $C_9H_{11}O_3ClS = (CH_3)_3C_6HCl \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben Chlorpentamethylbenzol (Bd. V, S. 444) beim Stehen von 3-Chlor-1.2.4.5-tetramethyl-benzol mit konz. Schwefelsäure bei 60° (TÖHL, *B.* **25**, 1528). — $NaC_9H_{10}O_3ClS + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. — $KC_9H_{10}O_3ClS + H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_{10}O_3ClS)_2 + H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser.

5-Fluor-6-chlor-pseudocumol-sulfonsäure-(3) oder **5-Fluor-3-chlor-pseudocumol-sulfonsäure-(6)** $C_9H_{10}O_3ClFS = (CH_3)_3C_6FCl \cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Fluor-3 oder 6-chlor-pseudocumol (Bd. V, S. 402) durch Einw. von Chlorsulfonsäure und Zersetzung des entstandenen Sulfochlorids (TÖHL, MÜLLER, *B.* **26**, 1110). — $NaC_9H_9O_3ClFS + H_2O$. Blätter. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{11}O_2NClFS = (CH_3)_3C_6FCl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (T., M., *B.* **26**, 1110).

5-Fluor-6-brom-pseudocumol-sulfonsäure-(3) oder **5-Fluor-3-brom-pseudocumol-sulfonsäure-(6)** $C_9H_{10}O_3BrFS = (CH_3)_3C_6FBr \cdot SO_3H$. *B.* Durch Behandeln von 5-Fluor-3 oder 6-brom-pseudocumol mit Chlorsulfonsäure und Zersetzung des erhaltenen Chlorids (TÖHL, MÜLLER, *B.* **26**, 1112). — $NaC_9H_9O_3BrFS + 2H_2O$. Blätter.

Amid $C_9H_{11}O_2NBrFS = (CH_3)_3C_6FBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 149° (T., M.).

eso-Jod-pseudocumol-eso-sulfonsäure $C_9H_{11}O_3IS = (CH_3)_3C_6HI \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben zwei eso-Dijod-pseudocumolen und Pseudocumol-sulfonsäure-(5) bei längerer Einwirkung von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf 5-Jod-pseudocumol (KÜRZEL, *B.* **22**, 1586, 1588). — Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $NaC_9H_{10}O_3IS + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_9H_{10}O_3IS)_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

19. ***1.3.5-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(2), Mesitylen-eso-sulfonsäure*** $C_9H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Lösen von Mesitylen in Schwefelsäuremonohydrat (JACOBSEN, *A.* **146**, 96; vgl. HOFMANN, *Soc.* **2**, 113; *A.* **71**, 134; FITTIG, *A.* **141**, 141). Aus dem bei der Sulfurierung des rohen Steinkohlenteer-Cumols mit gewöhnlicher Schwefelsäure verbleibenden Rückstand durch Sulfurierung mit schwach rauchender Schwefelsäure (MOSCHNER, *B.* **34**, 1259). Das Chlorid der Mesitylensulfonsäure entsteht neben anderen Produkten durch Einw. von Sulfurylchlorid + Aluminiumchlorid auf Mesitylen unter Kühlung (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2943). — Sechsseitige Blätter mit 2 H_2O (J.; CRAFTS, *Am. Soc.* **23**, 238; *B.* **34**, 1352). Rhombisch (BODEWIG, *Z. Kr.* **3**, 381). Schmilzt bei 77° (ROSE, *A.* **164**, 55). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure (R.). Fast völlig unlöslich in kalter konz. Salzsäure (CR.). — Das Natriumsalz liefert beim Verschmelzen mit $KOH + PbO_2$ bei 240—260° in der Hauptsache Trimesinsäure, daneben etwas Uvitinsäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2509). Mesitylensulfonsäure gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) eso-Trinitro-mesitylen (BLANKSMA, *R.* **21**, 336). Wenn man 50 g trocknes mesitylensulfonsaures Kalium mit 150 g Kali verschmilzt und schnell so hoch erhitzt, daß das geschmolzene Mesitolkalium an die Oberfläche tritt, und dann das Erhitzen abbricht, so ist dieses fast das einzige Produkt; wird dagegen die Schmelze anhaltend und unter Umrühren nicht so hoch, auf ca. 250°, erhitzt, so daß sich Mesitolkalium nicht abzuscheiden vermag, so entsteht hauptsächlich 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure (Bd. X, S. 265), daneben sehr wenig 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure (JACOBSEN, *A.* **206**, 200; vgl. FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* **150**, 333, 337; J., *A.* **195**, 268). Mesitylensulfonsäure wird durch 38%ige Salzsäure bei 80° innerhalb 15 Minuten fast vollständig in Mesitylen und Schwefelsäure gespalten (CR., *Am. Soc.* **23**, 248; *B.* **34**, 1360). Auch beim Kochen mit 50%iger

CH₃ — SO₃H — CH₃ — CH₃ (Strukturformel)

Essigsäure tritt diese Spaltung ein (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 359). Abspaltung der Sulfogruppe durch Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: CRAFTS, *Bl.* [4] **1**, 922.

$NH_4C_9H_{11}O_3S + H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; wird bei 110° wasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 250° (JACOBSEN, *A.* **146**, 97). — $NaC_9H_{11}O_3S + 2H_2O$. Tafelfömige Krystalle (M.). — $KC_9H_{11}O_3S + 1H_2O$ (J., *A.* **146**, 97). Blättchen (aus Alkohol) (FITTIG, *A.* **141**, 142; J.). Löslich in 7 Tln. Wasser von 12° (J.). — $Cu(C_9H_{11}O_3S)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Löslich in 17 Tln. Wasser von 10° (J., *A.* **146**, 99). — $Mg(C_9H_{11}O_3S)_2 + 6H_2O$. Krystalle (ROSE, *A.* **164**, 56). — $Ca(C_9H_{11}O_3S)_2 + 5H_2O$. Krystallkrusten (J., *A.* **146**, 98). — $Sr(C_9H_{11}O_3S)_2 + 7H_2O$. Große Blätter (J., *A.* **146**, 98). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2 + 9H_2O$. Monokline Tafeln. 100 Tle. Wasser von 11,5° lösen 4,19 Tle. wasserfreies Salz (J., *A.* **184**, 195). Löslich bei 18° in 15 Tln. Wasser (J., *A.* **146**, 98). Leicht löslich in heißem Wasser (F.). — $Pb(C_9H_{11}O_3S)_2 + 9H_2O$. Nadeln (HOFMANN, *Soc.* **2**, 113; *A.* **71**, 134; ROSE, *A.* **164**, 55) bezw. Blätter (J., *A.* **146**, 99; ROSE). Löslich in 6,4 Tln. Wasser von 20° (J., *A.* **146**, 99). — $Co(C_9H_{11}O_3S)_2 + 6H_2O$. Fleischrote Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (J., *A.* **146**, 99).

Mesitylen-eso-sulfonsäure-chlorid $C_9H_{11}O_2ClS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von trocknem mesitylensulfonsaurem Natrium mit PCl_5 (HOLTMEYER, *Z.* **1867**, 686; *J.* **1867**, 706). — Tafeln (aus Äther). F: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

Mesitylen-eso-sulfonsäure-amid $C_9H_{13}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid und alkoholischem (HOLTMEYER, *Z.* **1867**, 687; *J.* **1867**, 707) oder wäßrigem (HALL, REMSEN, *B.* **10**, 1040; SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 415) Ammoniak. — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 141—142° (Ho.; JACOBSEN, *A.* **184**, 185; SCH.). Sublimierbar (J., *A.* **184**, 185). Löslich in 3000 Tln. Wasser bei 0° und in 185 Tln. siedendem Wasser; in 0,88 Tln. siedendem 83%igem Alkohol und in 18 Tln. dieses Alkohols bei 0° (J., *A.* **184**, 185). — Das Sulfamid wird von siedender Chromsäuremischung zum Sulfinid (Formel I)

I. CH_3—C_6H_2(—CO—, —SO_2—)NH, CH_3 II. HO_2C—C_6H_2(—CO—, —SO_2—)NH, CH_3

(Syst. No. 4278) oxydiert (HALL, REMSEN, *Am.* **2**, 131; J., *A.* **206**, 167); daneben entsteht sehr wenig 4-Sulfamid-mesitylensäure (Syst. No. 1585a) (J., *A.* **206**, 174). Bei Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung bei 50—60° entstehen zu etwa gleichen Teilen 2- und 4-Sulfamid-mesitylensäure (J., *A.* **206**, 175); HALL, REMSEN (*Am.* **2**, 139) erhielten hierbei auch 4-Sulfamid-uvitinsäure (Syst. No. 1586). Läßt man diese Oxydationsmittel länger oder in größerer Menge einwirken, so entsteht nebenher 4-Sulfamid-uvitinsäure bezw. deren Sulfinid (Formel II) (Syst. No. 4330) (HA., R., *Am.* **2**, 136; J., *A.* **206**, 172).

Mesitylen-eso-sulfonsäure-methylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid, Methylamin und Kalilauge (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 415). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89—90°.

Mesitylen-eso-sulfonsäure-dimethylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid, Dimethylamin und Kalilauge (SCH., *R.* **16**, 415). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 45°.

Mesitylen-eso-sulfonsäure-äthylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid, Äthylamin und Kalilauge (SCH., *R.* **16**, 416). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75°. Sehr leicht löslich in Äther.

Di-[mesitylen-eso-sulfonyl]-amin, Dimesitylensulfimid $C_{18}H_{23}O_4NS_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2]_2NH$. *B.* Man erhitzt Mesitylen-eso-sulfonsäureamid mit konz. (nicht überschüssiger) Salzsäure auf höchstens 175° im Druckrohr (JACOBSEN, *A.* **184**, 187). — Nadeln (aus Wasser). F: 124°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem. Löslich in Natronlauge und daraus durch HCl fällbar.

eso-Brom-mesitylen-eso-sulfonsäure $C_9H_{11}O_3BrS = (CH_3)_3C_6HBr \cdot SO_3H$. *B.* Aus eso-Brom-mesitylen und rauchender Schwefelsäure (ROSE, *A.* **164**, 63), neben eso-Dibrom-mesitylen (TÖHL, ECKEL, *B.* **26**, 1102). Entsteht in sehr geringer Menge neben bromiertem Mesitylen beim Eintragen von Bromwasser in eine verd. wäßr. Lösung von Mesitylen-eso-sulfonsäure (ROSE, *A.* **164**, 56). — Die freie Säure krystallisiert aus Äther in sehr feinen Nadeln. Hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (R.). — Salze: ROSE. $NaC_9H_{10}O_3BrS$. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). — $KC_9H_{10}O_3BrS + H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther. — $Cu(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + 4H_2O$. Feine, fast weiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + H_2O$.

Breite Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther. — $Pb(C_9H_{10}O_3BrS)_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

eso-Jod-mesitylen-eso-sulfonsäure $C_9H_{11}O_3IS = (CH_3)_3C_6HI \cdot SO_3H$. *B.* Neben anderen Produkten aus eso-Jod- oder eso-Dijod-mesitylen und SO_3 (Töhl, Eckel, *B.* **26**, 1101). — $Ba(C_9H_{10}O_3IS)_2 + H_2O$. Blätter. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Pb(C_9H_{10}O_3IS)_2$. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

Amid $C_9H_{12}O_2NIS = (CH_3)_3C_6HI \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nädelchen. F: 156° (T., E., *B.* **26**, 1102).

eso-Nitro-mesitylen-eso-sulfonsäure $C_9H_{11}O_5NS = (CH_3)_3C_6H(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim langsamen Eintragen von Mesitylen-eso-sulfonsäure in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure (Rose, *A.* **164**, 65). — Prismen mit $1^1/_2$ H_2O. F: 131°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in 1 Tl. kaltem Wasser. — $KC_9H_{10}O_5NS + H_2O$. Nadeln oder Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_9H_{10}O_5NS)_2 + 3H_2O$. Schwach grünliche, perlmutterglänzende Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_{10}O_5NS)_2$. Sternförmige Gruppen. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslicher in heißem, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $Pb(C_9H_{10}O_5NS)_2 + H_2O$. Strahlige Krystallgruppen. Sehr leicht löslich in Wasser.

5. Sulfonsäuren $C_{10}H_{14}O_3S$.

1. ***α-[Butylbenzol-eso-sulfonsäure]*** $C_{10}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Butylbenzol (Bd. V, S. 413) durch gelindes Erwärmen mit einem Gemisch gleicher Teile konz. Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure, neben geringen Mengen der β-[Butylbenzol-eso-sulfonsäure] (s. u.); man trennt die beiden Säuren in Form der Bariumsalze, von denen das der α-Säure weniger löslich ist als das der β-Säure (Balbiano, *G.* **7**, 345; *J.* **1877**, 862). — Hygroskopische Krystalle. — Calciumsalz. Blättchen. In kaltem Wasser löslicher als in warmem. — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2$. Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 7H_2O$. — $Pb(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. — $Mn(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 6H_2O$.

2. ***β-[Butylbenzol-eso-sulfonsäure]*** $C_{10}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* s. o. bei α-[Butylbenzol-eso-sulfonsäure]. — Hygroskopische Krystalle (Balbiano, *G.* **7**, 347; *J.* **1877**, 862). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 2H_2O$. Krystallwarzen. — $Pb(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 2H_2O$ (B.).

3. ***1-sek.-Butyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_{10}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. (Vgl. auch No. 4.) *B.* Durch Eintropfen schwach rauchender Schwefelsäure in nahe bis zum Siedepunkt erhitztes sek.-Butyl-benzol (Bd. V, S. 414) (Estreicher, *B.* **33**, 441). — Krystallinische Masse. F: 84—85°. Zerfließt an der Luft. — Gibt beim Verschmelzen mit KOH p-sek.-Butyl-phenol (Bd. VI, S. 522). — $KC_{10}H_{13}O_3S$. Nadelbüschel (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

4. ***sek.-Butyl-benzol-eso-sulfonsäure von unbekannter Stellung der Sulfogruppe*** $C_{10}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus sek.-Butyl-benzol durch rauchende Schwefelsäure von 6% Anhydridgehalt bei 50° (Klages, *B.* **39**, 2132). — Bariumsalz. Blätter (aus Wasser). — Cinchonidinsalz s. Syst. No. 3513. — Chininsalz s. Syst. No. 3538. — Strychninsalz s. Syst. No. 4793.

Chlorid $C_{10}H_{13}O_2ClS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Bariumsalz der sek.-Butyl-benzol-eso-sulfonsäure durch Erwärmen mit PCl_5 (K., *B.* **39**, 2133). — Schwach riechendes Öl. Kp_{20}: 179—180°. $D_4^{16,4}$: 1,202.

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blättchen. F: 80—81°; sehr leicht löslich in Alkohol (K., *B.* **39**, 2133).

5. ***1-tert.-Butyl-benzol-sulfonsäure-(4), [Trimethyl-phenyl-methan]-p-sulfonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3S = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus tert.-Butylbenzol (Bd. V, S. 415) und rauchender Schwefelsäure von 77° Bé unter Abkühlen (Seńkowski, *B.* **23**, 2417; vgl. Kelbe, Pfeiffer, *B.* **19**, 1728; Baur, *B.* **24**, 2835). — Krystallinische Masse. F: 62—63°; leicht löslich in Wasser (S.). — Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd entsteht p-tert.-Butyl-phenol (Bd. VI, S. 524) (S.). — $KC_{10}H_{13}O_3S + H_2O$ (K., P.; S.). Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (S.). — $Ca(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 4H_2O$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (S.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 2H_2O$. Blättchen (K., P.).

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 137° (K., P., *B.* **19**, 1729).

6. *α-[1-Methyl-3-propyl-benzol-eso-sulfonsäure], α-[3-Propyl-toluol-eso-sulfonsäure]* $C_{10}H_{14}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus m-Propyl-toluol (Bd. V, S. 418) bei gelindem Erwärmen mit Schwefelsäure, neben β-[3-Propyl-toluol-eso-sulfonsäure] (s. u.); man trennt die beiden Säuren in Form der Bariumsalze, von denen das der α-Säure schwerer löslich ist als das der β-Säure (CLAUS, STÜSSER, *B.* **13**, 899). — $KC_{10}H_{13}O_3S$. Nadeln oder Säulen. — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 4H_2O$. Grüne Tafeln. — $Ca(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 2H_2O$. Prismen. — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 17° 0,4239 g lufttrocknes Salz. — $Pb(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 3H_2O$. Undeutliche Krystalle.

Chlorid $C_{10}H_{13}O_2ClS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des entwässerten Kaliumsalzes der α-[3-Propyl-toluol-eso-sulfonsäure] mit PCl_5 (CLAUS, STÜSSER, *B.* **13**, 901). — Nadeln (aus Äther). F: 175°.

7. *β-[1-Methyl-3-propyl-benzol-eso-sulfonsäure], β-[3-Propyl-toluol-eso-sulfonsäure]* $C_{10}H_{14}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* s. bei α-[3-Propyl-toluol-eso-sulfonsäure]. — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 16° 3,705 Tle. lufttrocknes Salz (CLAUS, STÜSSER, *B.* **13**, 899).

8. *1-Methyl-4-propyl-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Propyl-toluol-sulfonsäure-(2)*, „α-[4-Propyl-toluol-sulfonsäure]", $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-4-propyl-benzol (Bd. V, S. 419) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, neben 1-Methyl-4-propyl-benzol-sulfonsäure-(3) (s. u.); man trennt die Säuren durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze aus Wasser, in welchem das Salz der 2-Sulfonsäure schwer löslich, das der 3-Sulfonsäure leicht löslich ist (WIDMAN, *B.* **24**, 444; BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 895). — Das Kaliumsalz gibt beim Schmelzen mit KOH 2-Methyl-5-propyl-phenol (Bd. VI, S. 525) (B.). — $NaC_{10}H_{13}O_3S + {}^5/_4H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser (W.). — $KC_{10}H_{13}O_3S + H_2O$. Vierseitige Tafeln (W.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. Sechsseitige Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 2,77 Tle. wasserfreies Salz; löst sich in etwa 30 Tln. siedenden Alkohols (W.). — **Bleisalz.** Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich (W.).

CH_3 / SO_3H / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Tafeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). Monoklin (HÖGBOM, *B.* **24**, 446; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 696). F: 101—102°; sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Benzol (W., B. **24**, 446). — Bei der Oxydation durch CrO_3 entsteht 3-Sulfamid-p-toluylsäure (CO_2H = 1) (Syst. No. 1585a) (W.).

9. *1-Methyl-4-propyl-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Propyl-toluol-sulfonsäure-(3)*, „β-[4-Propyl-toluol-sulfonsäure]" $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebensteh. Formel. *B.* s. o. bei 1-Methyl-4-propyl-benzol-sulfonsäure-(2). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 4H_2O$. Nadeln (WIDMAN, *B.* **24**, 448).

CH_3 / SO_3H / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz der 1-Methyl-4-propyl-benzol-sulfonsäure-(3) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und mit stärkstem Ammoniak (WIDMAN, *B.* **24**, 448). — Schuppen (aus Benzol). F: 112—113°.

10. *α-[1-Methyl-2-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure], α-[2-Isopropyl-toluol-eso-sulfonsäure]* $C_{10}H_{14}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$ [1]. *B.* Durch Erwärmen von o-Isopropyl-toluol (Bd. V, S. 419) mit rauchender Schwefelsäure auf 50° entstehen 2 isomere Monosulfonsäuren: die α-Säure, deren Barium- und Bleisalz schwer löslich sind, und in geringerer Menge die β-Säure, deren Barium- und Bleisalz leicht löslich sind (SPRINKMEYER, *B.* **34**, 1952). — $KC_{10}H_{13}O_3S + 2H_2O$. Blätter. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 8H_2O$. Hellgrüne Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. Nadelbündel. — $Pb(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 2H_2O$. Blätter.

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$ [1]. Nadeln. F: 90° (SP., *B.* **34**, 1954).

11. *β-[1-Methyl-2-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure], β-[2-Isopropyl-toluol-eso-sulfonsäure]* $C_{10}H_{14}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$ [1]. *B.* s. bei der α-[2-Isopropyl-toluol-eso-sulfonsäure].

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$ [1]. Blätter (aus Petroläther). F: 105° (SPRINKMEYER, *B.* **34**, 1954).

---

[1]) Vgl. indes die nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von V. AUWERS, *A.* **419**, 113.

12. ***1-Methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4), 3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(4),*** „β-[3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure]" $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KELBE, v. CZARNOMSKI, *A.* **235**, 285. — *B.* Beim Erwärmen von m-Isopropyl-toluol (Bd. V, S. 419) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, neben der vorwiegend entstehenden 3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(6) (s. u.); man trennt die beiden Säuren in Form ihrer Bariumsalze, von denen das Salz der 6-Sulfonsäure in heißem Wasser sehr wenig löslich, das der 4-Sulfonsäure leichter löslich ist (K., *A.* **210**, 30; ARMSTRONG, MILLER, *B.* **16**, 2750; K., v. Cz., *B.* **17**, 1747; *A.* **235**, 287; vgl. SPICA, *B.* **14**, 652; *G.* **12**, 487, 546). Aus dem Natriumsalz der 6-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4) (s. u.) in Alkohol mit Natriumamalgam bei 70° (K., v. Cz.). — Gibt beim Erwärmen mit Brom in Bromwasserstoffsäure auf 40° 6-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 420) und 6-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4) (K., v. Cz.). — $NaC_{10}H_{13}O_3S + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (K., v. Cz.). — $KC_{10}H_{13}O_3S + 2^1/_2H_2O$. Prismen (A., M.). — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser (K., v. Cz.). — $Ca(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 5^1/_2H_2O$ (A., M.; K., v. Cz.). Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (K., v. Cz.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 8H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (K., v. Cz.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 9H_2O$. Prismen (A., M.). — $Pb(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 8H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (K., v. Cz.).

CH_3 / $CH(CH_3)_2$ / SO_3H

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(4) oder ihrem Natriumsalz durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und mit Ammoniak (K., v. Cz., *B.* **17**, 1747; *A.* **235**, 289). — Nadeln (aus Wasser). F: 162°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

6-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{13}O_3BrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(4) mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoff auf 40° (K., v. Cz., *A.* **235**, 290). Aus 6-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 420) und rauchender Schwefelsäure (K., v. Cz., *A.* **235**, 277). — Prismen mit 3 H_2O (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Beim Destillieren des Ammoniumsalzes entweicht 6-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol. Beim Erhitzen der Säure mit Bromwasser entsteht 4.6-Dibrom-1-methyl-3-isopropyl-benzol. Wird von Natriumamalgam in 3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(4) umgewandelt. — $NaC_{10}H_{12}O_3BrS + 2H_2O$. — $KC_{10}H_{12}O_3BrS + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 7H_2O$. Grüne Warzen. — $Ba(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 7H_2O$. Nadeln.

Amid $C_{10}H_{14}O_2NBrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 6-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und mit wäßr. Ammoniak (K., v. Cz., *A.* **235**, 280). — Nadeln (aus Wasser). F: 170,5°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol.

13. ***1-Methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), 3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(6),*** „α-[3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure]" $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KELBE, v. CZARNOMSKI, *A.* **235**, 284. — *B.* s. bei 3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(4). — Zerfließliche Blättchen oder Prismen. F: 88—90° (K., *A.* **210**, 31), 86—87° (SPICA, *B.* **14**, 654; *G.* **12**, 552). Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (SP., *G.* **12**, 551). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung 3-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1588) (R. MEYER, BONER, *A.* **220**, 32). Liefert beim Erwärmen der mit Chlor gesättigten wäßr. Lösung auf 40° 2.4.5-Trichlor-1-methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) (S. 140) und 2.4.5.6-Tetrachlor-1-methyl-3-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 420) (K., *B.* **16**, 617). Gibt in kalter wäßr. Lösung mit Brom 4-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) (S. 140) und 6-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol (K., *A.* **210**, 37; K., v. Cz.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° m-Isopropyl-toluol (SP., *G.* **12**, 543). Das Kaliumsalz gibt beim Schmelzen mit Kali 2-Methyl-4-isopropyl-phenol (Bd. VI, S. 526) (K., *A.* **210**, 40; SP., *G.* **12**, 552). — $NaC_{10}H_{13}O_3S + H_2O$. Tafeln (K., *A.* **210**, 33), Schuppen (SP., *G.* **12**, 550). — $KC_{10}H_{13}O_3S$ (SP., *G.* **12**, 551; ARMSTRONG, MILLER, *B.* **16**, 2258). Prismen oder zu Warzen vereinigte Blättchen (SP.). — $KC_{10}H_{13}O_3S + 3H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser (K., *A.* **210**, 33). — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Blätter. Leicht löslich in Wasser (K., *A.* **210**, 34). — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 4H_2O$. Schuppen (SP., *G.* **12**, 550). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2$. Blättchen (R. MEYER, BONER, *A.* **220**, 33; vgl. A., MI., *B.* **16**, 2258). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. Blätter (K., *A.* **210**, 31). 100 ccm der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 20° 0,3709 g wasserfreies Salz (SP., *G.* **12**, 546). Fast unlöslich in absol. Alkohol, leichter löslich in verd. Alkohol (K.). — $Pb(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. Blätter oder Schuppen. 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 22° 1,29 g wasserfreies Salz (SP., *G.* **12**, 548). Etwas löslich in absol.

CH_3 / HO_3S / $CH(CH_3)_2$

Alkohol, leicht löslich in verd. Alkohol (K., *A*. **210**, 32). — $Ni(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 5H_2O$. Blaßgelbe Schuppen (Sp., *G*. **12**, 549).

Chlorid $C_{10}H_{13}O_2ClS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B*. Aus dem Natrium-, Kalium- oder Bariumsalz der 3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(6) und PCl_5 (K., *A*. **210**, 34; Sp., *G*. **12**, 552). — Dickflüssig.

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B*. Aus dem Chlorid der 3-Isopropyl-sulfonsäure-(6) und alkoh. Ammoniak (K., *A*. **210**, 34; Sp., *G*. **12**, 552). — Blättchen (aus Wasser), Prismen oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 73° (K.), 75—75,5° (Sp.). Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Ligroin (K.).

2.4.5-Trichlor-1-methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_{11}O_3Cl_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6Cl_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B*. Beim Erwärmen einer mit Chlor gesättigten wäßr. Lösung von 3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(6) auf 40° (Kelbe, *B*. **16**, 618). — $NaC_{10}H_{10}O_3Cl_3S$. Blättchen. — Bariumsalz. In Wasser sehr schwer löslich.

4-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_{13}O_3BrS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot SO_3H$. *B*. Durch Eintragen von Brom in eine kalte wäßr. Lösung von 3-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(6) (Kelbe, *A*. **210**, 37; Kelbe, v. Czarnomski, *A*. **235**, 272). — Zerfließliche Blätter (aus konz. Salzsäure). F: 108—109° (K.). — Läßt sich durch überhitzten Wasserdampf unter Bildung von 4-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 420) zerlegen (K., v. Cz.). — $KC_{10}H_{12}O_3BrS + H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol (K., v. Cz.). — $Cu(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 4H_2O$. Grüne Blättchen (K., v. Cz.). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2$. Blättchen (K., v. Cz.). — $Pb(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + H_2O$. Nadeln (aus heißgesättigter wäßr. Lösung) (K., v. Cz.). — $Pb(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus 70%igem Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absol. Alkohol und in siedendem Wasser (K.).

Amid $C_{10}H_{14}O_2NBrS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B*. Aus dem Kaliumsalz der 4-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und mit wäßr. Ammoniak (K., v. Cz., *A*. **235**, 276). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

14. ***1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(2), Cymol-sulfonsäure-(2),*** „α-Cymolsulfonsäure" $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. (Vgl. auch No. 16 auf S. 142.) *B*. Beim Lösen von p-Cymol (Bd. V, S. 420) in gewöhnlicher Schwefelsäure in überwiegender Menge neben geringeren Mengen 4-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(3); man trennt die Säuren in Form ihrer Bariumsalze, von denen das Salz der 3-Sulfonsäure in Wasser bedeutend leichter löslich ist als das der 2-Sulfonsäure (Claus, Cratz, *B*. **13**, 901; Claus, *B*. **14**, 2139; vgl. Jacobsen, *B*. **11**, 1059; **12**, 431). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf „Cineolen" (Bd. V, S. 90, Zeile 12 v. u.) (Thoms, Molle, *Ar*. **242**, 191). — Tafeln mit $2H_2O$ (aus verd. Schwefelsäure). Monoklin prismatisch (Bodewig, *Z. Kr*. **3**, 382; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **4**, 696). Schmilzt wasserhaltig bei 78—79°, wasserfrei bei 220° (Claus). — Wird in alkal. Lösung von Kaliumpermanganat zu 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1588) oxydiert (R. Meyer, Baur, *A*. **220**, 8; Widman, *B*. **21**, 454). Wird von konz. Salpetersäure (R. Mey., Baur, *A*. **220**, 18) sowie von Chromsäuremischung (Remsen, Burney, *Am*. **2**, 411) zu 4-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1585a) oxydiert. Geht beim Schmelzen mit Kali in Carvacrol (Bd. VI, S. 527) über (Jacobsen, *B*. **11**, 1060; vgl. Kekulé, Pott, *B*. **2**, 121; H. Müller, *B*. **2**, 130; Carstanjen, *J. pr*. [2] **15**, 409). Bei längerem Schmelzen mit Ätzkali entsteht 2-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure (Bd. X, S. 271) (J., *B*. **12**, 432). Das Kaliumsalz gibt bei der Destillation mit Kaliumcyanid das Nitril der 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 562) (Paternò, Fileti, *G*. **5**, 30; *B*. **8**, 442). — $NaC_{10}H_{13}O_3S + 3H_2O$. Blättchen (Paternò, *G*. **4**, 117; **8**, 291; *J*. **1878**, 856; vgl. Jacobsen, *B*. **12**, 432 Anm.). — $NaC_{10}H_{13}O_3S + 5H_2O$ (Sieveking, *A*. **106**, 260, vgl. Jacobsen, *B*. **11**, 1060; **12**, 432 Anm.). — $KC_{10}H_{13}O_3S + H_2O$. Platte Krystalle (R. Meyer, Boner, *A*. **220**, 7). — $Ca(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 2H_2O$. Tafeln (Beilstein, Kupffer, *A*. **170**, 289). Monoklin prismatisch (Jerofejew, Ж. **5**, 439; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **4**, 696). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 3H_2O$ (Sieveking, *A*. **106**, 260). Blättchen. 100 ccm wäßr. Lösung enthalten bei 12° 1,944 Tle. wasserfreies Salz (Kraut, *A*. **192**, 225). 100 Tle. Wasser lösen bei 16,2° 2,503 Tle.; 100 Tle. 90%igen Alkohols lösen bei 17,5° 5,3 Tle. wasserfreies Salz (Beilstein, Kupffer, *A*. **170**, 288). — $Pb(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Tle. Wasser von 16° lösen 1,34—1,94 Tle. wasserfreies Salz (Beilstein, Kupffer, *A*. **170**, 289). — $Ni(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 5H_2O$. Hellgrüne Krystallflitter (Paternò, *G*. **4**, 117; *B*. **7**, 591).

CH_3 (oben), $-SO_3H$ (Stellung 2), $CH(CH_3)_2$ (unten) am Benzolring

Chlorid $C_{10}H_{13}O_2ClS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B*. Aus 4-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(2) und PCl_5 (Roderburg, *B*. **6**, 669; Bechler, *J. pr*. [2] **8**, 168). — Wurde nicht in

reinem Zustande erhalten. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Thiocarvacrol (Bd. VI, S. 532) (R.; B.; vgl. KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* **6**, 934).

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 4-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(2) durch alkoh. Ammoniak bei 120—140° (BERGER, *B.* **10**, 976). — Blättchen. F: 115,5° (KELBE, *B.* **19**, 1969). — Gibt mit Chromsäuregemisch 3-Sulfamid-p-toluylsäure (CO_2H = 1) (Syst. No. 1585a) (HALL, REMSEN, *B.* **12**, 1433). — $AgC_{10}H_{14}O_2NS$ (B.).

6-Chlor-cymol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{13}O_3ClS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Amino-cymol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) durch Ersatz von NH_2 durch Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (ERRERA, *G.* **19**, 539; **21** I, 70). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° 2-Chlor-cymol (Bd. V, S. 423) (E., *G.* **19**, 541). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3ClS)_2 + 3H_2O$. Tafeln (E., *G.* **19**, 540). — $Pb(C_{10}H_{12}O_3ClS)_2 + 3H_2O$. Blättchen (E., *G.* **21** I, 70).

5-Brom-cymol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{13}O_3BrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus der 5-Amino-cymol-sulfonsäure-(2) durch Diazotierung in wenig Alkohol mit salpetriger Säure und Eintragen der erhaltenen Diazoverbindung in Bromwasserstoffsäure (D: 1,45) (WIDMAN, *B.* **19**, 248). Neben H_2SO_4 und 2-Brom-cymol beim Erwärmen einer wäßrigen Lösung von Cymol-sulfonsäure-(2) mit Brom auf 40° (KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* **19**, 1730; vgl. dazu ERRERA, *G.* **19**, 544 Anm.). — Wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure unter Abspaltung von 3-Brom-cymol (Bd. V, S. 424) zerlegt (KE., KO.). Wird von Natriumamalgam in Cymol-sulfonsäure-(2) umgewandelt (W.). — $KC_{10}H_{12}O_3BrS + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (KE., KO.). — $Cu(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 12H_2O$. Hellblaue Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (KE., KO.). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (KE., KO.). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 2^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Schuppen. Löst sich bei 17° in 100 Tln. Wasser (W.).

Amid $C_{10}H_{14}O_2NBrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152° (KE., KO., *B.* **19**, 1731).

6-Brom-cymol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{13}O_3BrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Amino-cymol-sulfonsäure-(2) durch Ersatz von NH_2 durch Br nach dem SANDMEYERschen Verfahren (ERRERA, *G.* **19**, 540). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + H_2O$.

6-Nitro-cymol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{13}O_5NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Wurde erhalten, als Cymol (aus Campher) in konz. Schwefelsäure unter allmählichem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, die mit Schwefelsäure gemischten Cymolsulfonsäuren von der wäßr. Schwefelsäure im Scheidetrichter getrennt und durch ein Gemisch aus gleichen Teilen Salpetersäure (D: 1,51) und konz. Schwefelsäure nitriert wurden (ERRERA, *G.* **19**, 534). — Zerfließliche Krystalle (E., *G.* **19**, 536). — $Mg(C_{10}H_{12}O_5NS)_2 + 5H_2O$. Tafeln (E., *G.* **19**, 535; **21** I, 66). — $Ca(C_{10}H_{12}O_5NS)_2 + H_2O$. Blättchen (E., *G.* **21** I, 68). — $Ba(C_{10}H_{12}O_5NS)_2 + H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser (E., *G.* **19**, 534; **21** I, 66). — $Zn(C_{10}H_{12}O_5NS)_2 + 6H_2O$. Tafeln (E., *G.* **21** I, 67). — $Pb(C_{10}H_{12}O_5NS)_2 + H_2O$. Nadeln (E., *G.* **21** I, 67).

Amid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Bariumsalz der 6-Nitro-cymol-sulfonsäure-(2) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und mit gesättigtem wäßr. Ammoniak (ERRERA, *G.* **19**, 537). — Schuppen. F: 138—139°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

15. ***1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Isopropyl-toluol-sulfonsäure-(3), Cymol-sulfonsäure-(3)***, „β-Cymolsulfonsäure" $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. (Vgl. auch No. 16 auf S. 142.) *B.* Entsteht neben der Cymol-sulfonsäure-(2) und einer Cymoldisulfonsäure (S. 210) bei 6—8-stdg. Erhitzen von 10 g p-Cymol mit 50 g konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad; man führt die Säuren in die Bariumsalze über und entfernt das zunächst auskrystallisierende Salz der Cymol-sulfonsäure-(2); man dampft die Mutterlauge zum Sirup ein und behandelt den Rückstand mehrmals mit absol. Alkohol, wodurch das Salz der Disulfonsäure entfernt wird (CLAUS, *B.* **14**, 2142). Beim Behandeln von 6-Brom-cymol-sulfonsäure-(3) mit Natriumamalgam (REMSEN, DAY, *Am.* **5**, 154). Beim Erhitzen von 6-Brom-cymol-sulfonsäure-(3) mit Zinkstaub und Ammoniak im Autoklaven auf 170° (DINESMANN, D. R. P. 125097; *C.* **1901** II, 1030; vgl. KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* **19**, 1733). — Körnig krystallinisch. Schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 130° bis 131°; äußerst löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (CL.). Gibt beim Schmelzen mit KOH Thymol (Bd. VI, S. 532) (DI.). — $NaC_{10}H_{13}O_3S + H_2O$. Undeutliche Krystalle. Sehr löslich in Wasser (CL.). — $KC_{10}H_{13}O_3S + H_2O$ (CL.). — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. Grüne Blättchen (CL.). — $Ca(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorph (CL.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 3H_2O$ (nach dem Trocknen über Schwefelsäure). Hornartige Masse, die sich zu einem weißen Pulver zerreiben läßt; leicht löslich in Wasser; löslich

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), SO_3H (rechts), $CH(CH_3)_2$ (unten)]

in absol. Alkohol; schmeckt intensiv süß (CL.). — $Pb(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 3H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (CL.).

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Cymol-sulfonsäure-(3) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und mit konz. wäßr. Ammoniak (REMSEN, DAY, *Am.* **5**, 155). — Schuppen (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 151° (korr.) (R., D.), 145° (KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* **19**, 1733). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol (R., D.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 4-Isopropyl-benzoesäure-sulfamid-(3) (Syst. No. 1585a) (R., D.).

6-Brom-cymol-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{13}O_3BrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Vermischen gleicher Teile 2-Brom-cymol und Chlorsulfonsäure, neben dem 6-Brom-cymol-sulfonsäure-(3)-chlorid (PATERNÒ, CANZONERI, *G.* **11**, 126). Aus 2-Brom-cymol und rauchender Schwefelsäure, neben anderen Sulfonsäuren (P., CA.; REMSEN, DAY, *Am.* **5**, 151; KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* **19**, 1732; CLAUS, CHRIST, *B.* **19**, 2163; DINESMANN, D. R. P. 125097; *C.* **1901** II, 1030). — Nadeln oder prismatische Tafeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Die wasserhaltige Säure erweicht gegen 50° und ist bei 100° völlig geschmolzen; die wasserfreie Säure schmilzt bei 130—132° (P., CA.). — Wird durch Natriumamalgam (R., DAY) oder durch Zinkstaub und NH_3 (KE., KO.; DI.) in Cymol-sulfonsäure-(3) (S. 141) übergeführt. — $NaC_{10}H_{12}O_3BrS + 4^1/_2H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln (R., DAY). — $KC_{10}H_{12}O_3BrS + 3H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln (P., CA.). — $Cu(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 8H_2O$. Bläuliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (KE., KO.). — $Mg(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 9^1/_2H_2O$. In heißem Wasser leicht lösliche Nadeln (R., DAY). — $Ca(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 6H_2O$. Nadeln (CL., CHR.). — $Ca(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 8H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (KE., KO.). — $Ca(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 9^1/_2H_2O$. Nadeln (R., DAY). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 5H_2O$. Plättchen oder Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 23,5° 1,32 Tle. wasserfreies Salz (P., CA.). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 9^1/_2H_2O$. Nadeln (R., DAY). — $Zn(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 8H_2O$. In heißem Wasser leicht lösliche Nadeln (R., DAY). — $Pb(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 4H_2O$. Schuppen. 100 Tle. Wasser lösen bei 30° 2,1 Tle. wasserfreies Salz (P., CA.).

Chlorid $C_{10}H_{12}O_2ClBrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem wasserfreien Kaliumsalz der 6-Brom-cymol-sulfonsäure-(3) und PCl_5 (P., CA., *G.* **11**, 129). Eine weitere Bildung siehe oben im Artikel 6-Brom-cymol-sulfonsäure-(3). — Prismen (aus Äther). F: 80—81°. — Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen. Wird beim Erwärmen mit Alkohol zu 6-Brom-cymol-sulfonsäure-(3) verseift.

Amid $C_{10}H_{14}O_2NBrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem 6-Brom-cymol-sulfonsäure-(3)-chlorid und alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 110° (P., CA., *G.* **11**, 130). — Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (korr.) (R., DAY, *Am.* **5**, 154), 195° (CL., CHR., *B.* **19**, 2164), 191° (P., CA.), 188—189° (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2557), 187,5° (KE., KO., *B.* **19**, 1733). Wenig löslich in heißem Wasser (R., DAY), leicht löslich in Alkohol (P., CA.; R., DAY) und Äther (P., CA.).

16. ***Derivate von Cymol-eso-sulfonsäuren*** $C_{10}H_{14}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.***

2-Chlor-cymol-eso-sulfonsäure $C_{10}H_{13}O_3ClS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Schütteln von 2-Chlor-cymol (Bd. V, S. 423) mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure (mit 20% SO_3) (JÜNGER, KLAGES, *B.* **29**, 315). — Nadeln (aus Benzol). F: 125° (KL., KRAITH, *B.* **32**, 2555). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3ClS)_2 + xH_2O$. Blättchen (J., KL.).

Chlorid $C_{10}H_{12}O_2Cl_2S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Ligroin). F: 65° (J., KL.).

Amid $C_{10}H_{14}O_2NClS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190° (J., KL.).

3-Chlor-cymol-eso-sulfonsäure $C_{10}H_{13}O_3ClS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintröpfeln von Chlorsulfonsäure in 3-Chlor-cymol (Bd. V, S. 423); aus der wäßr. Lösung des Chlorids wird über das Barium- und Bleisalz die Säure gewonnen (CARRARA, *G.* **19**, 173). Die Säure wird aus dem Chlorid auch durch 12-stdg. Kochen mit 98%igem Alkohol erhalten (C., *G.* **19**, 502). — Prismen mit $3H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 24°; wird im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei und schmilzt dann bei 79°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (C., *G.* **19**, 174). — $AgC_{10}H_{12}O_3ClS + {}^1/_2H_2O$. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 5,087 Tle. wasserfreies Salz (C., *G.* **19**, 173). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3ClS)_2 + 3H_2O$. Scheidet sich aus heiß gesättigter Lösung in Tafeln, aus verdünnteren Lösungen in Prismen ab. 100 Tle. Wasser lösen bei 21° 0,62 Tle. wasserfreies Salz (C., *G.* **19**, 171). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Nadeln (JÜNGER, KLAGES, *B.* **29**, 316). — $Pb(C_{10}H_{12}O_3ClS)_2 + 3H_2O$. Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 0,66 Tle. wasserfreies Salz (C., *G.* **19**, 172).

Äthylester $C_{12}H_{17}O_3ClS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der 3-Chlor-cymol-eso-sulfonsäure durch $1^1/_2$-stdg. Kochen mit $98^0/_0$igem Alkohol (CARRARA, *G.* **19**, 502). — Prismen (aus Alkohol). F: 42—43°.

Chlorid $C_{10}H_{12}O_2Cl_2S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* s. bei 3-Chlor-cymol-eso-sulfonsäure. — Prismen (aus Äther). F: 64° (CARRARA, *G.* **19**, 170). Unlöslich in Wasser (C., *G.* **19**, 502). — Gibt bei $1^1/_2$-stdg. Kochen mit $98^0/_0$igem Alkohol den Äthylester der 3-Chlor-cymol-eso-sulfonsäure, bei 12-stdg. Kochen mit $98^0/_0$igem Alkohol die 3-Chlor-cymol-eso-sulfonsäure selbst (C., *G.* **19**, 502).

Amid $C_{10}H_{14}O_2NClS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 168° (J., KL., *B.* **29**, 316).

3-Chlor-eso-nitro-cymol-eso-sulfonsäure $C_{10}H_{12}O_5NClS = (CH_3)_2CH \cdot C_6HCl(NO_2)(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von 3-Chlor-cymol-eso-sulfonsäure mit Salpetersäure (D: 1,38) (CARRARA, *G.* **19**, 174). — $AgC_{10}H_{11}O_5NClS + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

17. ***1.2-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(3 oder 4)*** $C_{10}H_{14}O_3S = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen von 1.2-Diäthyl-benzol (Bd. V, S. 426) mit dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure und dem halben Vol. mäßig rauchender Schwefelsäure auf 50—60° (VOSWINKEL, *B.* **21**, 3500). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 119° (V., *B.* **21**, 3500). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure 1.2-Diäthyl-benzol (V.).

18. ***1.3-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(4?)*** $C_{10}H_{14}O_3S = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Neben 1.4-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(2) (s. u.) beim Behandeln des aus Benzol und Äthylbromid in Gegenwart von $AlCl_3$ erhältlichen Gemisches von 1.3- und 1.4-Diäthyl-benzol mit schwach rauchender Schwefelsäure (VOSWINKEL, *B.* **21**, 2829; vgl. dazu auch ALLEN, UNDERWOOD, *Bl.* [2] **40**, 100; FOURNIER, *Bl.* [3] **7**, 651); man sättigt das durch vorsichtigen Eiszusatz abgeschiedene Gemenge der Sulfonsäuren mit Bariumcarbonat und trennt durch Krystallisation das ziemlich schwer lösliche Bariumsalz der 1.3-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(4?) von dem sehr leicht löslichen Bariumsalz der 1.4-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(2) (V., *B.* **21**, 2829). Zur Trennung der beiden Sulfonsäuren eignen sich besonders die Cadmiumsalze, von denen das der 1.3-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(4 ?) in Wasser sehr leicht löslich ist und schlecht krystallisiert, das der 1.4-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(2) sehr gut krystallisiert (V., *B.* **22**, 316). — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 4(?)-Oxy-1.3-diäthyl-benzol (Bd. VI, S. 545) (V., *B.* **21**, 2830). — $KC_{10}H_{13}O_3S + H_2O$. Tafeln (V., *B.* **21**, 2830). — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 4H_2O$. Hellblaue Blätter (V., *B.* **21**, 2830). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 3H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (V., *B.* **21**, 2830).

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101—102°; gibt beim Erhitzen mit Salzsäure 1.3-Diäthyl-benzol (V., *B.* **21**, 2830).

19. ***1.4-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 1.4-Diäthyl-benzol mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (ASCHENBRANDT, *A.* **216**, 214; REMSEN, NOYES, *Am.* **4**, 200; vgl. FITTIG, KÖNIG, *A.* **144**, 286). Vgl. auch den Artikel 1.3-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(4 ?) (s. o.). — Dickliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch (A.). — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 2-Oxy-1.4-diäthyl-benzol (Bd. VI, S. 545) (VOSWINKEL, *B.* **22**, 317). — $NaC_{10}H_{13}O_3S$. Blätter. Leicht löslich in Wasser (A.). — $KC_{10}H_{13}O_3S + 3^1/_2H_2O$. Blätter oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (A.). — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 6H_2O$. Schwach blaugrüne Tafeln (A.). — $Ca(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 5H_2O$. Blätter (A.). — $Sr(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 4H_2O$. Blätter (A.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 4H_2O$ (A.; R., N.). Blätter. 100 Tle. Wasser lösen bei 23° 5,1 Tle. wasserfreies Salz (R., N.); schwer löslich in Alkohol (A.). — $Cd(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (V.). — $Pb(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 3H_2O$. Blätter (A.). — $Co(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 5H_2O$. Rote Tafeln (A.). — $Ni(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 5H_2O$. Grüne Blätter oder Tafeln. In Wasser ziemlich schwer löslich (A.).

C_2H_5 / SO_3H / C_2H_5 (Strukturformel)

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Man führt das trockne Kaliumsalz der 1.4-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(2) in das Chlorid über und erwärmt dieses längere Zeit mit konz. wäßr. Ammoniak unter gleichzeitigem Einleiten von Ammoniakgas (R., N., *Am.* **4**, 200). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85° (VOSWINKEL, *B.* **22**, 316), 97,5° (korr.); schwer löslich in Wasser (R., N.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 4-Äthyl-benzoesäure-sulfamid-(3) (Syst. No. 1585a) (R., N.).

20. ***1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von 1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol (Bd. V, S. 427) in Schwefelsäure (neben einer in geringerer Menge entstehenden Säure) (ARMSTRONG, MILLER, *B.* **16**, 2259). — Tafeln. — $NaC_{10}H_{13}O_3S + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen (STAHL, *B.* **23**, 992). — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 8 H_2O$ (UHLHORN, *B.* **23**, 2348). — $Mg(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 9 H_2O$ (U.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 3 H_2O$. Blättchen (ST.; U.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 4 H_2O$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 91; A., MI.).

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 126°; sehr leicht löslich in Alkohol (JACOBSEN, *B.* **19**, 2516).

21. ***1.4-Dimethyl-2-äthyl-benzol-sulfonsäure-(3?)*** $C_{10}H_{14}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. STAHL, *B.* **23**, 991. — *B.* Aus 1.4-Dimethyl-2-äthyl-benzol (Bd. V, S. 428) und Schwefelsäure in der Wärme (JACOBSEN, *B.* **19**, 2516). — Blätter (aus verd. Schwefelsäure). — Gibt beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd 3(?)-Oxy-1.4-dimethyl-2-äthyl-benzol (Bd. VI, S. 545) (ST., *B.* **23**, 990). — $NaC_{10}H_{13}O_3S + H_2O$ (J.; ST.). Tafeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser (J.). — $KC_{10}H_{13}O_3S + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (ST.). — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 8 H_2O$. Hellblaue Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser (ST.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2$ (J.; ST.). Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, nur mäßig leicht in siedendem Wasser (J.).

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 117°; ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (J., *B.* **19**, 2516).

22. ***1.5-Dimethyl-2-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-2-äthyl-benzol (Bd. V, S. 428) und Schwefelsäure in der Wärme (JACOBSEN, *B.* **19**, 2515; vgl. ERNST, FITTIG, *A.* **139**, 195). — Krystallinisch. — $NaC_{10}H_{13}O_3S + 2 H_2O$. Prismen. Sehr löslich in Wasser (J.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 2 H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (J.).

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 148° (J., *B.* **19**, 2516).

23. ***1.3-Dimethyl-5-äthyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. JACOBSEN, *A.* **195**, 284; TÖHL, GEYGER, *B.* **25**, 1536. — *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-äthyl-benzol (Bd. V, S. 429) und einem Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure (J., *B.* **7**, 1433). — Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Ätzkali entsteht 2-Oxy-3-methyl-5-äthyl-benzoesäure (Bd. X, S. 275) (J., *A.* **195**, 284). — $KC_{10}H_{13}O_3S + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (STAHL, *B.* **23**, 993). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2$. Schuppen. Ziemlich schwer löslich in kaltem und in warmem Wasser (J., *B.* **7**, 1433).

CH_3 / SO_3H / C_2H_5 / CH_3

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 128° (TÖHL, GEYGER, *B.* **25**, 1536). — Gibt mit Kaliumpermanganat 3.5-Dimethyl-benzoesäure-sulfamid-(4) (Syst. No. 1585a) (T., G.).

4-Brom-1.3-dimethyl-5-äthyl-benzol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{13}O_3BrS = C_2H_5 \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.3-Dimethyl-5-äthyl-benzol-sulfonsäure-(2) und Brom, gelöst in Salzsäure (TÖHL, GEYGER, *B.* **25**, 1538). — $Ca(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 6 H_2O$. Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_{10}H_{14}O_2NBrS = C_2H_5 \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 156° (T., G., *B.* **25**, 1538).

24. ***1.3-Dimethyl-5-äthyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei dreitägigem Stehen des Natriumsalzes der 2-Brom-1.3-dimethyl-5-äthyl-benzol-sulfonsäure-(4) (s. u.) mit Zinkstaub und konz. Ammoniak (TÖHL, GEYGER, *B.* **25**, 1537). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 6 H_2O$. Nadeln.

CH_3 / C_2H_5 / CH_3 / SO_3H

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 116—117° (T., G., *B.* **25**, 1537).

2-Brom-1.3-dimethyl-5-äthyl-benzol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{13}O_3BrS = C_2H_5 \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Brom-1.3-dimethyl-5-äthyl-benzol (Bd. V, S. 429) und Chlorsulfonsäure (TÖHL, GEYGER, *B.* **25**, 1536). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 4 H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $Cd(C_{10}H_{12}O_3BrS)_2 + 3 H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

25. ***1.2.3.4-Tetramethyl-benzol-sulfonsäure-(5), Prehnitol-eso-sulfonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Prehnitol (Bd. V, S. 430) mit konz. Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* **19**, 1214; KELBE, PATHE, *B.* **19**, 1552). Entsteht ferner neben zwei Pseudocumol-eso-sulfonsäuren und Hexamethylbenzol bei 12-stdg. Einw. von kalter konz. Schwefelsäure auf durol-eso-sulfonsaures Natrium; man sättigt die mit Wasser verdünnte und mit Petroläther ausgeschüttelte Lösung mit $BaCO_3$, führt die erhaltenen Bariumsalze in Natriumsalze über, stellt aus diesen die Amide dar und krystallisiert diese aus Alkohol um; der am schwersten lösliche Anteil ist Prehnitol-eso-sulfamid (J., *B.* **19**, 1213). Prehnitol-eso-sulfonsäure entsteht neben Hexamethylbenzol auch beim Schütteln von Pentamethylbenzol mit konz. Schwefelsäure (J., *B.* **20**, 901). — Wasserhaltige Nadeln. Sehr schwer löslich in mäßig verd. Schwefelsäure (J., *B.* **19**, 1214). — Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Kaliumhydroxyd entsteht Prehnitenol (Bd. VI, S. 546) (TÖHL, *B.* **21**, 907). — $NaC_{10}H_{13}O_3S + H_2O$. Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J., *B.* **19**, 1214; K., P.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2$. In Wasser schwer löslich (J., *B.* **19**, 1214).

CH₃, CH₃, CH₃, CH₃, HO₃S (Strukturformel)

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_4C_6H\cdot SO_2\cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 187° (J., *B.* **19**, 1214), 177° (K., P., *B.* **19**, 1552). Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol (J.), sehr leicht in Benzol (K., P.). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° Prehnitol (J.).

26. ***1.2.3.5-Tetramethyl-benzol-sulfonsäure-(4), Isodurol-eso-sulfonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isodurol (Bd. V, S. 430) und rauchender Schwefelsäure in der Wärme (BIELEFELDT, *A.* **198**, 381; JACOBSEN, *B.* **15**, 1853). — Blätter oder Tafeln mit $2H_2O$. Schmilzt unter 100° (B.). — $NaC_{10}H_{13}O_3S$. Prismen (aus Wasser). Mäßig leicht löslich in kaltem Wasser (J.). — $NaC_{10}H_{13}O_3S + {}^1/_2H_2O$. Tafeln (B.). — $KC_{10}H_{13}O_3S + H_2O$. Nadeln (B.). — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2$. Blaugrüne Nadeln (B.). — Silbersalz. Tafeln (B.). — $Ca(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (B.). — $Sr(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 9H_2O$. Blätter (B.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2$ (B.; J.). Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,57 Tle. Salz (J.). — $Pb(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (B.). — $Co(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + 7^1/_2H_2O$. Tafeln (B.).

CH₃, CH₃, CH₃, CH₃, SO₃H (Strukturformel)

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_4C_6H\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118° (JACOBSEN, *B.* **15**, 1854), 142—143° (KELBE, PATHE, *B.* **19**, 1553). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol (J.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure-sulfamid-(3) (Syst. No. 1585a) (J.).

27. ***1.2.4.5-Tetramethyl-benzol-sulfonsäure-(3), Durol-eso-sulfonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Diese Säure erhielten MARKOWNIKOW und OGLOBLIN (*A.* **234**, 101), als sie die bei 194—200° siedenden Anteile des kaukasischen Petroleums mit rauchender Schwefelsäure behandelten. — *Darst.* Man trägt 1 Tl. Durol in $2^1/_2$ Tle. eiskalte Chlorsulfonsäure ein, versetzt mit Eiswasser und filtriert das gefällte Durolsulfonsäurechlorid sowie Bis-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-sulfon (Bd. VI, S. 547) ab; aus der wäßr. Lösung wird durch überschüssige Natronlauge durolsulfonsaures Natrium gefällt; das Gemenge von Durolsulfonsäurechlorid und Bis-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-sulfon löst man in wenig warmem Alkohol, kühlt sofort auf 0° und krystallisiert das ausgefällte Chlorid aus Äther um (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* **18**, 2841). — Nadeln. Durolsulfonsäure ist in Wasser leicht löslich, läßt sich aber aus der wäßr. Lösung durch Zusatz von etwas Schwefelsäure krystallinisch ausscheiden (J., SCH.). — Beim Vermischen von Durolsulfonsäure oder ihren Salzen mit konz. Schwefelsäure wird freies Durol abgespalten; bleibt das Gemisch von Durolsulfonsäure mit konz. Schwefelsäure 12 Stdn. bei 40—50° stehen, so wird Hexamethylbenzol gebildet, sowie Prehnitolsulfonsäure und zwei Pseudocumolsulfonsäuren (JACOBSEN, *B.* **19**, 1210). Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Kaliumhydroxyd entsteht Durenol (Bd. VI, S. 547) (J., SCH.). — $NaC_{10}H_{13}O_3S$. Blätter (aus Wasser). In heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, fast unlöslich in sehr verd. kalter Natronlauge (J., SCH.). — $NaC_{10}H_{13}O_3S + {}^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem starkem Alkohol (M., O.). — $KC_{10}H_{13}O_3S$. Blättchen. In heißem Wasser ziemlich schwer löslich (J., SCH.). — $Cu(C_{10}H_{13}O_3S)_2$. Hellblaue, sechseckige Tafeln (aus heißem Wasser) (J., SCH.). — Calciumsalz. Schwer löslich in kaltem Alkohol (M., O.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2$. Schuppen oder Blättchen. In siedendem Wasser sehr schwer löslich (J., SCH.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3S)_2 + {}^1/_2H_2O$. Täfelchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,078 Tle. Salz (M., O.).

CH₃, CH₃, CH₃, CH₃, SO₃H (Strukturformel)

Chlorid $C_{10}H_{13}O_2ClS = (CH_3)_4C_6H\cdot SO_2Cl$. *B.* s. im Artikel Durol-eso-sulfonsäure. — Prismen (aus Äther). F: 99°; ziemlich schwer löslich in eiskaltem Alkohol, sehr leicht in Äther (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* **18**, 2843).

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_4C_6H\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf die alkoh. Lösung des Chlorids (J., SCH., *B.* **18**, 2843). — Prismen (aus Alkohol). F: 155°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Äther.

eso-Chlor-durol-eso-sulfonsäure $C_{10}H_{13}O_3ClS = (CH_3)_4C_6Cl\cdot SO_3H$. *B.* Aus eso-Chlor-durol (Bd. V, S. 431) und Chlorsulfonsäure (TÖHL, *B.* **25**, 2760). — Blättchen (aus Benzol). F: 136°. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird leicht eso-Chlor-durol abgespalten. — $NaC_{10}H_{12}O_3ClS$. Blättchen. Zersetzt sich bei 180°. — $KC_{10}H_{12}O_3ClS + H_2O$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{12}O_3ClS)_2 + H_2O$. Blättchen oder Täfelchen. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{12}O_2Cl_2S = (CH_3)_4C_6Cl\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (TÖHL, *B.* **25**, 2760). — Sechsseitige Täfelchen (aus Petroläther). F: 53—54°.

Amid $C_{10}H_{14}O_2NClS = (CH_3)_4C_6Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 180—181° (T., *B.* **25**, 2761).

28. ***Monosulfonsäure des Kohlenwasserstoffs*** $C_{10}H_{14}$ ***aus käuflichem Aceton*** $C_{10}H_{14}O_3S = C_{10}H_{13}\cdot SO_3H$ s. Bd. V, S. 433, No. 31.

6. Sulfonsäuren $C_{11}H_{16}O_3S$.

1. ***1-[1¹-Metho-butyl]-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-[1¹-Metho-butyl]-benzol und rauchender Schwefelsäure (6% SO_3) (KLAGES, *B.* **36**, 3689). — Bräunliches Öl. In Wasser löslich. — $NaC_{11}H_{15}O_3S$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{11}H_{15}O_2ClS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. Öl von schwachem anhaftendem Fettgeruch; Kp_{12}: 194° (korr.); D_4^{15}: 1,1751; n_D^{15}: 1,5308 (K., *B.* **36**, 3689).

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 66—67° unter Aufschäumen; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwieriger löslich in kaltem Ligroin (K., *B.* **36**, 3690).

2. ***Isoamylbenzol-eso-sulfonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Isoamylbenzol mit rauchender Schwefelsäure (TOLLENS, FITTIG, *A.* **131**, 315). — Krystallinisch; an der Luft zerfließlich. — $KC_{11}H_{15}O_3S + H_2O$. Krystallinische Masse. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser.

3. ***Äthopropylbenzol-eso-sulfonsäure***, ***[Diäthyl-phenyl-methan]-eso-sulfonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3S = (C_2H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus Äthopropylbenzol und rauchender Schwefelsäure (6% SO_3) (KLAGES, *B.* **36**, 3694). — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + H_2O$. Krystalle (K.). — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (DAFERT, *M.* **4**, 617).

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = (C_2H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden (nicht näher beschriebenen) Chlorid und Ammoniumcarbonat (K., *B.* **36**, 3694). — Blätter (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 89—90°.

4. ***1-[1¹.1²-Dimetho-propyl]-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-[1¹.1²-Dimetho-propyl]-benzol und schwach rauchender Schwefelsäure (KLAGES, *B.* **36**, 3692). — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser + Alkohol).

5. ***1-Methyl-3-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(6)***, ***3-tert.-Butyl-toluol-sulfonsäure-(6)*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Methyl-3-tert.-butyl-benzol durch Sulfurieren mit konz. Schwefelsäure bei 50° (KELBE, BAUR, *B.* **16**, 2560) oder mit rauchender Schwefelsäure (15% SO_3) (NOELTING, *B.* **25**, 786). — Hygroskopische Blättchen. F: 75—76° (K., B.). — Beim Schmelzen mit Kali entsteht 2-Methyl-4-tert.-butyl-phenol (B., *B.* **27**, 1615). — $NaC_{11}H_{15}O_3S + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (K., B.). — $KC_{11}H_{15}O_3S + H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (K., B.). — $Cu(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 4H_2O$. Hellblaue Blätter. Leicht löslich in Wasser (K., B.). — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol, sehr leicht in 50%igem Alkohol (K., B.). — $Pb(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 3H_2O$. Blätter. Löslich in Wasser (K., B.).

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf das aus dem Bariumsalz der 1-Methyl-3-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(6) und PCl_5 erhaltene Chlorid (KELBE, BAUR, *B.* **16**, 2562). — Blättchen (aus Wasser). Das frisch dargestellte Amid schmilzt bei 74—75°; nach einigen Stunden schmilzt es aber konstant bei 94—95° (B., *B.* **24**, 2834).

2.4-Dinitro-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(6), 2.4-Dinitro-3-tert.-butyl-toluol-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_{14}O_7N_2S = (CH_3)_3C \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. 1-Methyl-3-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(6) in 6—8 Tle. 85%ige rauchende Salpetersäure (NOELTING, *B.* **25**, 787). — Beim Erwärmen des Bariumsalzes mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade entsteht 2.4.6-Trinitro-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol. — $NaC_{11}H_{13}O_7N_2S + 3H_2O$. Blätter (aus siedendem Wasser). — $Ba(C_{11}H_{13}O_7N_2S)_2 + 7H_2O$. Blättchen (aus siedendem Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absol. Alkohol.

6. ***1-Methyl-4-butyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3) mit ungewisser Struktur der Butylgruppe*** $C_{11}H_{16}O_3S = C_4H_9 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ [1]. *B.* Aus 1-Methyl-4-butyl-benzol vom Siedepunkt 176—178° (Bd. V, S. 439) und konz. Schwefelsäure bei 50° (KELBE, BAUR, *B.* **16**, 2563). — $NaC_{11}H_{15}O_3S + 2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $KC_{11}H_{15}O_3S + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 4H_2O$. Hellblaue Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in heißem 50%igem Alkohol. — $Pb(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = C_4H_9 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem durch Behandlung des Bariumsalzes der 1-Methyl-4-butyl-benzol-sulfonsäure- (2 oder 3) mit PCl_5 erhaltenen Chlorid mit wäßr. Ammoniak (KELBE, BAUR, *B.* **16**, 2565). — Blätter. F: 113°. Schwer löslich in heißem Wasser.

7. ***1-Äthyl-4-propyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_{11}H_{16}O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben 1-Äthyl-4-propyl-benzol-sulfonsäure-(3) beim Erwärmen von 1-Äthyl-4-propyl-benzol mit 5—6 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade; zur Trennung der beiden Isomeren stellt man die Amide dar und trennt diese durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol; zuerst scheidet sich das Amid der 1-Äthyl-4-propyl-sulfonsäure-(2) in Nadeln aus (WIDMAN, *B.* **23**, 3084).

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). (F: 112—113° (WIDMAN, *B.* **23**, 3085; **24**, 458). Äußerst leicht löslich in Alkohol und Benzol (W., *B.* **23**, 3085). — Wird von Chromsäuregemisch zu 3-Sulfamid-4-äthyl-benzoesäure (Syst. No. 1585a) oxydiert (W., *B.* **23**, 3086).

8. ***1-Äthyl-4-propyl-benzol-sulfonsäure-(3)*** $C_{11}H_{16}O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot SO_3H$. *B.* s. im Artikel 1-Äthyl-4-propyl-benzol-sulfonsäure-(2).

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Hexagonal-rhomboedrische (HÖGBOM, *B.* **24**, 459) Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108° (WIDMAN, *B.* **23**, 3085; **24**, 458). — Wird von Chromsäuregemisch zu 3-Sulfamid-4-propyl-benzoesäure (Syst. No. 1585a) oxydiert (W., *B.* **23**, 3086).

9. ***1-Äthyl-3-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot SO_3H$. *B.* Aus rohem 1-Äthyl-3-isopropyl-benzol durch Sulfurieren mit einem Gemisch von konz. und rauchender Schwefelsäure (VON DER BECKE, *B.* **23**, 3192). — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser. — Kupfersalz. Blaue Blätter krystallisiert mit $4H_2O$.

10. ***1-Äthyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3)*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Lösen von 1-Äthyl-4-isopropyl-benzol in warmer rauchender Schwefelsäure (6% SO_3) (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1641; vgl. auch VON DER BECKE, *B.* **23**, 3193). — Kupfersalz. In Wasser leicht lösliche Blättchen; krystallisiert mit $4H_2O$ (v. D. B.). — $Mg(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 4H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (KL., KEIL). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (v. D. B.). — Bariumsalz. Leicht lösliche Krystallkrusten (KL., KEIL). — $Zn(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 4H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (KL., KEIL).

Chlorid $C_{11}H_{15}O_2ClS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot SO_2Cl$. Fast geruchloses Öl; Kp_{10}: 158°; D_4^{17}: 1,1901 (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1641).

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910 erschienene Arbeit von NOELTING (*Chimie et Industrie* **6**, 722), wonach das von KELBE, BAUR verwendete Ausgangsmaterial wahrscheinlich in der Hauptsache aus p-Cymol bestand.

11. ***1.2-Dimethyl-4-propyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. Nadeln (UHLHORN, *B.* **23**, 2349). — $NaC_{11}H_{15}O_3S + H_2O$. Prismen. — $Mg(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 5H_2O$. Blätter. — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Krystallwarzen.

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 123—124° (UHLHORN, *B.* **23**, 2350).

12. ***1.4-Dimethyl-2-propyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. Nadeln (UHLHORN, *B.* **23**, 2350). — $NaC_{11}H_{15}O_3S + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2$. Tafeln.

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Blättchen. F: 124,5° (UHLHORN, *B.* **23**, 2350).

13. ***1.5-Dimethyl-2-propyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. Nadeln (UHLHORN, *B.* **23**, 2350). — $NaC_{11}H_{15}O_3S + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Mg(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 5H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 102° (UHLHORN, *B.* **23**, 2350).

14. ***α-[1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure]*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol und rauchender Schwefelsäure von 6% SO_3-Gehalt, neben der β-Säure (KLAGES, SOMMER, *B.* **39**, 2311). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 86° bis ca. 100°. Leicht löslich in Wasser. Liefert ein krystallinisches Chlorid.

15. ***β-[1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure]*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* s. bei der α-Säure. — Öl (K., S., *B.* **39**, 2311). Liefert ein öliges Chlorid.

16. ***1.5-Dimethyl-2-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. Prismen (UHLHORN, *B.* **23**, 2351). — $NaC_{11}H_{15}O_3S + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2$. Nadeln. Äußerst löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 163° (UHLHORN, *B.* **23**, 2351).

17. ***1.3.5-Trimethyl-2-äthyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_3C_6H(C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. schwach rauchender Schwefelsäure auf 1.3.5-Trimethyl-2-äthyl-benzol (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1644). — Wenig hygroskopische Nadeln (aus Benzol); F: 78—80°; leicht löslich in heißem Benzol (KL., KEIL). — $NaC_{11}H_{15}O_3S$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln (aus Wasser) (KL., KEIL). — $NaC_{11}H_{15}O_3S + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (TÖHL, TRIPKE, *B.* **28**, 2463). — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2$. Krusten (TÖ., TR.).

18. ***1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol-sulfonsäure-(3 oder 6), α-[1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure]*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_3C_6H(C_2H_5)\cdot SO_3H$. (Vgl. auch No. 20.) *B.* Bei dreiwöchigem Stehen von 1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol mit überschüssiger konz. Schwefelsäure (TÖHL, VON KARCHOWSKI, *B.* **25**, 1531). — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + H_2O$. Schwer lösliche Blättchen (aus heißem Wasser).

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_3C_6H(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf das aus dem Natriumsalz der α-[1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure] und PCl_5 erhältliche Sulfochlorid (T., v. K., *B.* **25**, 1531). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153°.

19. ***1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol-sulfonsäure-(6 oder 3), β-[1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure]*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_3C_6H(C_2H_5)\cdot SO_3H$. (Vgl. auch No. 20.) *B.* Aus 1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol und $ClSO_3H$ (T., v. K., *B.* **25**, 1532). — $KC_{11}H_{15}O_3S + H_2O$. Blätter. — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Auch in heißem Wasser schwer löslich.

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_3C_6H(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86° (T., v. K., *B.* **25**, 1533).

20. ***1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol-sulfonsäure-(3 oder 6)*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_3C_6H(C_2H_5)\cdot SO_3H$ (unbestimmt, ob mit der unter No. 18 oder No. 19 beschriebenen Verbindung identisch). *B.* Durch Lösen von 1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol in 6% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1642). — Wenig hygroskopische Blättchen, Nadeln (aus Benzol). F: 70—72°. Leicht löslich in heißem Benzol.

21. ***Pentamethylbenzol-eso-sulfonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_5C_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1 Tl. Pentamethylbenzol und 2,5 Tln. $ClSO_3H$, in der Kälte (JACOBSEN, *B.* **20**, 899). —

Aus dem Natriumsalz scheidet konz. Schwefelsäure freies Pentamethylbenzol ab. Beim Schmelzen mit Kali entstehen verschiedene Oxycarbonsäuren. — $NaC_{11}H_{15}O_3S$. Tafeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kalter verd. Natronlauge. — $Cu(C_{11}H_{15}O_3S)_2$. Schwer lösliche, grünlichweiße Täfelchen. — $AgC_{11}H_{15}O_3S$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_{11}H_{15}O_3S)_2$. Blätter. — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Chlorid $C_{11}H_{15}O_2ClS = (CH_3)_5C_6\cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Äther). F: 82°; leicht löslich in Alkohol und Äther (JACOBSEN, *B.* **20**, 899).

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_5C_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 186°; ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol; löslich in Alkalien (JACOBSEN, *B.* **20**, 900).

7. Sulfonsäuren $C_{12}H_{18}O_3S$.

1. ***1-[1¹-Metho-pentyl]-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{12}H_{18}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-[1¹-Metho-pentyl]-benzol und rauchender Schwefelsäure (BROCHET, *C. r.* **117**, 117; *Bl.* [3] **9**, 688). — $Ba(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***1-[1³-Metho-pentyl]-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{12}H_{18}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-[1³-Metho-pentyl]-benzol (Bd. V, S. 444) und rauchender Schwefelsäure (6% SO_3) (KLAGES, SAUTTER, *B.* **37**, 654). — Öl. Löslich in Wasser. — Bariumsalz. Blättchen; leicht löslich.

3. ***1-[1¹.1³-Dimetho-butyl]-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{12}H_{18}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-[1¹.1³-Dimetho-butyl]-benzol und schwach rauchender Schwefelsäure (KLAGES, *B.* **37**, 2308). — Natriumsalz. Krystallschuppen mit 1½ Wasser. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $Cu(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 3H_2O$. Türkisblaue Schuppen. — $Mg(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 3H_2O$. Blätter (aus Alkohol); schwer löslich. — $Ba(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + H_2O$. Blätter; leicht löslich in Wasser.

4. ***1-Methyl-4-isoamyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3)*** $C_{12}H_{18}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Methyl-4-isoamyl-benzol und rauchender Schwefelsäure (BIGOT, FITTIG, *A.* **141**, 166). — $KC_{12}H_{17}O_3S$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

5. ***1-Äthyl-x-tert.-butyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{12}H_{18}O_3S = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von 1-Äthyl-x-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 446) in 3 bis 4 Tle. konz. Schwefelsäure, der 5% rauchende Schwefelsäure (25% SO_3) zugesetzt sind (BAUR, *B.* **27**, 1612). — Natriumsalz. Blättchen.

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem bei 100° getrockneten Natriumsalz der 1-Äthyl-x-tert.-butyl-benzol-eso-sulfonsäure durch Einw. von PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoholischem Ammoniak (B., *B.* **27**, 1613). — Blättchen (aus 55%igem Alkohol). F: 98°.

6. ***1.4-Dipropyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_{12}H_{18}O_3S = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf p-Dipropyl-benzol (H. KÖRNER, *A.* **216**, 224; REMSEN, KEISER, *Am.* **5**, 162). — Nadeln vom Schmelzpunkt 62°, die an der Luft sehr begierig Wasser anziehen und bald zerfließen (H. KÖRNER, *B.* **11**, 1864; *A.* **216**, 225). — $NaC_{12}H_{17}O_3S + 4H_2O$. Sehr leicht lösliche Blätter (H. K., *A.* **216**, 226). — $KC_{12}H_{17}O_3S + 4H_2O$. Tafeln (R., KEI.). — $Mg(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 7H_2O$. Schwer lösliche Tafeln (FILETI, *G.* **21** I, 25). — $Ca(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 9H_2O$. Prismen (H. K., *B.* **11**, 1865; *A.* **216**, 225). — $Ba(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (H. K., *B.* **11**, 1864; *A.* **216**, 225). — $Ba(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 1,28 Tle. (F.). — $Zn(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 8H_2O$. Schwer lösliche Tafeln (F.). — $Pb(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + H_2O$. Nadeln (H. K., *B.* **11**, 1864; *A.* **216**, 225).

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1.4-Dipropyl-benzol-sulfonsäure-(2) durch Einw. von PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit starkem wäßr. Ammoniak (REMSEN, KEISER, *Am.* **5**, 163). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103° (R., KEI.; FILETI, *G.* **21** I, 26). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, siedendem Petroläther, schwer in CS_2, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (F.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 3-Sulfamid-4-propyl-benzoesäure (Syst. No. 1585a) (R., KEI.).

7. ***1-Propyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3)*, *α-[1-Propyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure]*** $C_{12}H_{18}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben der β-Säure beim Erwärmen von 1 Tl. p-Propyl-isopropylbenzol mit einem Gemisch aus 1,5 Tln. konz. Schwefelsäure und 1,5 Tln. rauchender Schwefelsäure; die beiden Isomeren lassen sich als Magnesiumsalze trennen, von denen das der α-Säure weniger löslich ist als das der β-Säure (FILETI, *G.* **21** I, 17; vgl. HEISE, *B.* **24,** 771). — Zerfließliche Krystalle; F: 74°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol (F.). — $NaC_{12}H_{17}O_3S + 4H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (F.). — $Mg(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 7H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 1,04 Tle. des Salzes (F.). — $Ba(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 2,35 Tle. (F.). — $Zn(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 8H_2O$. Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 2,05 Tle. (F.). — $Pb(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 1,85 Tle. (F.).

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz der α-[1-Propyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure] mit PCl_5 auf dem Wasserbade und behandelt das erhaltene Chlorid in Äther mit Ammoniakgas (FILETI, *G.* **21** I, 20). — Nadeln (aus CS_2 oder Petroläther). F: 93—94°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Petroläther, schwer in siedendem Wasser, leicht in CS_2, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

8. ***1-Propyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(3 oder 2)*, *β-[1-Propyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure]*** $C_{12}H_{18}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Siehe die α-Säure. — $Mg(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 6H_2O$. Krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser (FILETI, *G.* **21** I, 21).

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz der β-[1-Propyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure] mit PCl_5 auf dem Wasserbade und erhitzt das so erhaltene Chlorid mit konz. wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120° (FILETI, *G.* **21** I, 21). — Platten (aus CS_2). F: 100—101°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, schwer in kaltem CS_2, leicht in warmem CS_2, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

9. ***1.2-Diisopropyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3)*** $C_{12}H_{18}O_3S = [(CH_3)_2CH]_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus o-Diisopropyl-benzol und konz. Schwefelsäure (UHLHORN, *B.* **23,** 3142). — $Cu(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 6^1/_2H_2O$. Blaue Blätter.

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = [(CH_3)_2CH]_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.2-Diisopropyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3) durch Zusammenreiben mit PCl_5 und Eintragen des so erhaltenen Chlorids in starke NH_3-Lösung (UHLHORN, *B.* **23,** 3144). — F: 102°.

10. ***1.3-Diisopropyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{12}H_{18}O_3S = [(CH_3)_2CH]_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus m-Diisopropyl-benzol und konz. Schwefelsäure (UHLHORN, *B.* **23,** 3142). — $Cu(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 4^1/_2H_2O$. Hellblaue Nadeln. — $Mg(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 4H_2O$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = [(CH_3)_2CH]_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. Blättchen. F: 145° (UHLHORN, *B.* **23,** 3143).

11. ***1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 4)*** $C_{12}H_{18}O_3S = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* Man schüttelt 1 Tl. 1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure, versetzt mit 0,4 Tl. rauchender Schwefelsäure (mit 25% SO_3), läßt 12 Stdn. stehen und erwärmt dann $^1/_2$ Stde. auf 100° (BAUR, *B.* **27,** 1607; vgl. auch VALENTINER, D. R. P. 69072; *Frdl.* **3,** 881; NOELTING, *B.* **25,** 791).

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 4) durch Behandeln mit PCl_5 und Einw. von alkoh. Ammoniak auf das Reaktionsprodukt (BAUR, *B.* **27,** 1606). — Blättchen (aus 50—60%igem Alkohol). F: 141—142°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

12. ***1.2.4-Triäthyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{12}H_{18}O_3S = (C_2H_5)_3C_6H_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.2.4-Triäthyl-benzol durch rauchende Schwefelsäure (KLAGES, *J. pr.* [2] **65,** 399). — Ist gegen Phosphorsäure beständig. Wird durch verd. Salzsäure bei 140° gespalten. — $Mg(C_{12}H_{17}O_3S)_2$ (bei 110°). Krystalle (aus Wasser). In kaltem Wasser schwer löslich. — $Ba(C_{12}H_{17}O_3S)_2$ (bei 110°). Nadeln. In Wasser leicht löslich.

Chlorid $C_{12}H_{17}O_2ClS = (C_2H_5)_3C_6H_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.2.4-Triäthyl-benzol-eso-sulfonsäure und PCl_5 bei 100° (KLAGES, *J. pr.* [2] **65,** 399). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp_{32}: 202—204°. D^{25}: 1,183.

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = (C_2H_5)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (K., *J. pr.* [2] **65,** 400).

13. ***1.3.5-Triäthyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_{12}H_{18}O_3S = (C_2H_5)_3C_6H_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.3.5-Triäthyl-benzol durch 2 Vol. konz. Schwefelsäure (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 396). — Öl. — Natriumsalz. Nadeln (aus Äther). In Wasser sehr leicht löslich. Zerfällt beim Erhitzen auf 80° in 1.3.5-Triäthyl-benzol und Schwefelsäure; dieselbe Zersetzung findet statt beim Versuch, das Salz aus Alkohol umzukrystallisieren.

Chlorid $C_{12}H_{17}O_2ClS = (C_2H_5)_3C_6H_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man versetzt die äther. Lösung des Natriumsalzes der 1.3.5-Triäthyl-benzol-sulfonsäure-(2) mit PCl_5, verdunstet den Äther und erwärmt auf 70° (K., *J. pr.* [2] **65**, 397). — Stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 183°. D^{25}: 1,146.

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = (C_2H_5)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118,5° (K., *J. pr.* [2] **65**, 397).

14. ***1.3.5-Trimethyl-2-propyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_{12}H_{18}O_3S = (CH_3)_3C_6H(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von 1.3.5-Trimethyl-2-propyl-benzol in kalter, schwach rauchender Schwefelsäure (TÖHL, TRIPKE, *B.* **28**, 2461). — Mit Bromwasser entsteht 4.6-Dibrom-1.3.5-trimethyl-2-propyl-benzol; beim Erwärmen mit H_3PO_4 auf 100° entsteht 1.3.5-Trimethyl-2-propyl-benzol (KLAGES, STAMM, *B.* **37**, 1719). — $NaC_{12}H_{17}O_3S + 2H_2O$. Kryställchen (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (Tö., TR.). — $Cu(C_{12}H_{17}O_3S)_2$. Grünliche Warzen. Leicht löslich in Wasser (Tö., TR.). — $Mg(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser (Tö., TR.). — $Ca(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + H_2O$. Warzen (Tö., TR.). — $Ba(C_{12}H_{17}O_3S)_2 + 2H_2O$. Blättchen (Tö., TR.).

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = (CH_3)_3C_6H(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Eintragen des aus dem Natriumsalz der 1.3.5-Trimethyl-2-propyl-benzol-sulfonsäure-(4) durch Verreiben mit PCl_5 erhaltenen, flüssigen Chlorids in starkes wäßr. Ammoniak (TÖHL, TRIPKE, *B.* **28**, 2461). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 98—99°.

8. Sulfonsäuren $C_{13}H_{20}O_3S$.

1. ***Dimethyl-isoamyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{13}H_{20}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Dimethyl-isoamyl-benzol (Bd. V, S. 452) und rauchender Schwefelsäure (BIGOT, FITTIG, *A.* **141**, 169). — $KC_{13}H_{19}O_3S$ (bei 150°). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Bariumsalz. In Wasser und Alkohol sehr lösliche, gummiartige Masse.

2. ***1-Methyl-2-propyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{13}H_{20}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von 1-Methyl-2-propyl-4-isopropyl-benzol mit der 5-fachen Menge 6% SO_3 enthaltender, rauchender Schwefelsäure (KLAGES, *B.* **40**, 2370). — Nadeln. F: 69—71°.

Chlorid $C_{13}H_{19}O_2ClS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Behandeln der in PCl_3 gelösten 1-Methyl-2-propyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure mit PCl_5 (K., *B.* **40**, 2370). — Tafeln (aus Ligroin). F: 61°.

9. Sulfonsäuren $C_{14}H_{22}O_3S$.

1. ***n-Octyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{14}H_{22}O_3S = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Durchschütteln von n-Octyl-benzol mit rauchender Schwefelsäure (v. SCHWEINITZ, *B.* **19**, 642). — Dicker Sirup. — $AgC_{14}H_{21}O_3S + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{14}H_{21}O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_{14}H_{21}O_3S)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2. ***1.4-Di-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_{14}H_{22}O_3S = [(CH_3)_3C]_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von 1.4-Di-tert.-butyl-benzol mit konz. Schwefelsäure (BAUR, *B.* **27**, 1608). — $Ba(C_{14}H_{21}O_3S)_2 + 7H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

3. ***1.2.3.4-Tetraäthyl-benzol-sulfonsäure-(5)*** $C_{14}H_{22}O_3S = (C_2H_5)_4C_6H \cdot SO_3H$. *B.* Man schüttelt Pentaäthylbenzol mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure, setzt dann unter Kühlen stark rauchende Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung hinzu und läßt 4—5 Tage stehen; man saugt das ausgeschiedene Hexaäthylbenzol ab, verdünnt das Filtrat mit Wasser und bindet die im Filtrat befindliche Sulfonsäure an Baryt (JACOBSEN, *B.* **21**, 2817). — Blättchen oder zerfließliche Nadeln (GALLE, *B.* **16**, 1746). — $NaC_{14}H_{21}O_3S + 5H_2O$. Blättchen (G.). Leicht löslich in Wasser (J.). — $Cu(C_{14}H_{21}O_3S)_2 + 8H_2O$. Lichtblaue

Blätter, schwerer löslich als das Bariumsalz (G.). — $Ba(C_{14}H_{21}O_3S)_2 + 6H_2O$. Prismen. Wenig löslich in Wasser (G.; J.). — $Cd(C_{14}H_{21}O_3S)_2 + 7H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (G.).

Amid $C_{14}H_{23}O_2NS = (C_2H_5)_4C_6H \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen (aus schwachem Alkohol). F: 104° bis 105° (GALLE, *B.* **16**, 1746), 107° (JACOBSEN, *B.* **21**, 2818). Sehr wenig löslich in ammoniakalischem Wasser und in Petroläther, sehr leicht in Alkohol und Eisessig (G.).

4. ***1.2.4.5-Tetraäthyl-benzol-sulfonsäure-(3)*** $C_{14}H_{22}O_3S = (C_2H_5)_4C_6H \cdot SO_3H$. *B.* s. im Artikel 1.2.4.5-Tetraäthyl-benzol (Bd. V, S. 455). — $NaC_{14}H_{21}O_3S + 4H_2O$. Blätter (aus Wasser) oder Tafeln und Würfel (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in Alkohol; fast unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge (JACOBSEN, *B.* **21**, 2821). — $Ba(C_{14}H_{21}O_3S)_2 + 9H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (J.).

Amid $C_{14}H_{23}O_2NS = (C_2H_5)_4C_6H \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blätter (aus verd. Alkohol). F: 122° (J., *B.* **21**, 2821).

5. Über eine ***Sulfonsäure*** $C_{14}H_{22}O_3S = C_{14}H_{21} \cdot SO_3H$ aus einem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$ (aus Fichtenteer) s. Bd. V, S. 456.

10. Sulfonsäuren $C_{15}H_{24}O_3S$.

1. ***1-Methyl-4-n-octyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3)*** $C_{15}H_{24}O_3S = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Auflösen von 1-Methyl-4-n-octyl-benzol in rauchender Schwefelsäure (LIPINSKI, *B.* **31**, 940). — Krystalle, die an der Luft zerfließen. — $Cu(C_{15}H_{23}O_3S)_2 + 2^1/_2H_2O$. — $Ba(C_{15}H_{23}O_3S)_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_{15}H_{23}O_3S)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

2. ***1.3.5-Triisopropyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_{15}H_{24}O_3S = [(CH_3)_2CH]_3C_6H_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.3.5-Triisopropyl-benzol und einem Gemisch von rauchender und konz. Schwefelsäure (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **72**, 63). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol); schwer löslich in Wasser (G., *J. pr.* [2] **72**, 63). — $NaC_{15}H_{23}O_3S + 6H_2O$. Nadeln; schwer löslich in Wasser (G., *J. pr.* [2] **72**, 64). — $Mg(C_{15}H_{23}O_3S)_2 + 7H_2O$. Blättchen; bei 110° entweichen 6 Mol. Wasser, das letzte Mol. Wasser wird erst bei 150—160° abgegeben (G., *J. pr.* [2] **72**, 64). 1 Tl. des 7 Mol. Wasser enthaltenden Salzes löst sich in 1414 Tln. Wasser von 19° (G., *C. r.* **140**, 940; *J. pr.* [2] **72**, 64) und in ca. 600 Tln. $10^0/_0$iger Schwefelsäure (G., *J. pr.* [2] **72**, 64). — $Ba(C_{15}H_{23}O_3S)_2 + 6H_2O$. Prismen (G., *J. pr.* [2] **72**, 64).

11. Sulfonsäuren $C_{16}H_{26}O_3S$.

1. ***1.3.5-Trimethyl-2-n-heptyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_{16}H_{26}O_3S = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.3.5-Trimethyl-2-n-heptyl-benzol und schwach rauchender Schwefelsäure (KLAGES, STAMM, *B.* **37**, 1721). — $Mg(C_{16}H_{25}O_3S)_2$. Blättchen.

2. ***Pentaäthyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{16}H_{26}O_3S = (C_2H_5)_5C_6 \cdot SO_3H$. *B.* Man gießt allmählich 160 g des bei der Einw. von Äthylbromid auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ erhaltenen Rohproduktes vom Siedepunkt 275—280° in 500 g gekühlte Chlorsulfonsäure, setzt den entstandenen Brei in dünner Schicht der Einw. feuchter Luft aus, versetzt mit Schnee, saugt das Gemisch von Pentaäthyl-benzol-eso-sulfonsäurechlorid und Bis-pentaäthylphenyl-sulfon ab und digeriert es mit alkoh. Natronlauge, wobei aus dem Chlorid das Natriumsalz der Sulfonsäure entsteht, welches beim Erkalten auskrystallisiert (JACOBSEN, *B.* **21**, 2815). — $NH_4C_{16}H_{25}O_3S + H_2O$. Blätter, schwer löslich in kaltem Wasser. — $NaC_{16}H_{25}O_3S + 4H_2O$. Blätter (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Krystallisiert aus $90^0/_0$igem Alkohol in wasserfreien sechsseitigen Tafeln. — $KC_{16}H_{25}O_3S + 2H_2O$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $Ba(C_{16}H_{25}O_3S)_2 + 9H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich, selbst in heißem Wasser.

12. 1-Cetyl-benzol-sulfonsäure-(4) $C_{22}H_{38}O_3S = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

B. Aus Cetylbenzol und rauchender Schwefelsäure (KRAFFT, *B.* **19**, 2983). — $NaC_{22}H_{37}O_3S$. Schwer löslich. Geht beim Erhitzen mit KOH auf 250° in p-Cetyl-phenol (Bd. VI, S. 559) über.

13. 1-Methyl-4-cetyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_{23}H_{40}O_3S = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Methyl-4-cetyl-benzol und rauchender Schwefelsäure (GÖTTIG, *B.* **21**, 3183). — $NaC_{23}H_{39}O_3S$. Blättchen.

14. 1-n-Octadecyl-benzol-sulfonsäure-(4) $C_{24}H_{42}O_3S = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus n-Octadecyl-benzol und rauchender Schwefelsäure (KRAFFT, *B.* **19**, 2985). — $NaC_{24}H_{41}O_3S$. Blätter. Zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in überschüssiger Kochsalzlösung.

5. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_9H_{10}O_3S$.

1. ***1-Isopropenyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_9H_{10}O_3S = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Bariumsalz bezw. das Bleisalz entsteht aus dem entsprechenden Salz der 1^1-Oxy-1-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4) (S. 265) durch Erhitzen auf 140° bezw. 110° (R. MEYER, *A.* **219**, 303). — Die Salze der 1-Isopropenyl-benzol-sulfonsäure-(4) nehmen direkt Brom auf.

Amid $C_9H_{11}O_2NS = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf das Kaliumsalz der 1-[α-Oxy-isopropyl]-benzol-sulfonsäure-(4) und Behandlung des Reaktionsproduktes mit NH_3 (R. MEYER, *A.* **219**, 305). — Undeutliche krystallinische Flocken (aus Wasser). F: 152°.

2. ***1-Isopropenyl-benzol-sulfonsäure-(x)*** $C_9H_{10}O_3S = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Über eine Verbindung, die wahrscheinlich als polymere 1-Isopropenyl-benzol-sulfonsäure-(x) $(C_9H_{10}O_3S)_x$ aufzufassen ist, s. unter Dimethyl-phenyl-essigsäure (Bd. IX, S. 543).

3. ***Hydrinden-sulfonsäure-(4)*** $C_9H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Hydrinden-sulfonsäure-(5) beim Schütteln von 50 g Hydrinden (Bd. V, S. 486) mit 100 g konz. Schwefelsäure unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung bis zur vollständigen Lösung (SPILKER, *B.* **26**, 1539; vgl. MOSCHNER, *B.* **34**, 1257). Zur Trennung der Isomeren tröpfelt man die Lösung in 25 ccm gekühltes Wasser, hebt nach einiger Zeit die obere Schicht ab und verdünnt sie mit $^1/_7$ ihres Gewichtes Wasser, wodurch ein Teil der Hydrinden-sulfonsäure-(5) abgeschieden wird und abgesaugt werden kann; aus dem Filtrat entfernt man durch $BaCO_3$ die Schwefelsäure, scheidet durch Sättigen der Lösung mit Soda und Konzentrieren bis zur Bildung einer Krystallhaut einen weiteren Teil der Hydrinden-sulfonsäure-(5) als Natriumsalz ab, das aus der Lösung entfernt wird, dampft dann völlig ein, behandelt den Rückstand mit PCl_5, trägt das gebildete Chlorid in konz. Ammoniak ein und kocht mit so viel Wasser, daß nur wenig Amid ungelöst bleibt; die erkaltete Flüssigkeit wird filtriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt, welcher das Amid der Hydrinden-sulfonsäure-(4) aufnimmt (SP.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 3-Sulfo-phthalsäure (Syst. No. 1586) (M.).

SO_3H — $C_6H_3 < ^{CH_2}_{CH_2} > CH_2$

Amid $C_9H_{11}O_2NS = C_9H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Warzen (aus Wasser). F: 91,5—92,5° (korr.) (SPILKER, *B.* **26**, 1541).

4. ***Hydrinden-sulfonsäure-(5)*** $C_9H_{10}O_3S = HO_3S \cdot C_6H_3 < ^{CH_2}_{CH_2} > CH_2$. *B.* s. im Artikel Hydrinden-sulfonsäure-(4). — Wasserhaltige Krystalle. Schmilzt gegen 92° (SPILKER, *B.* **26**, 1540). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht 4-Sulfo-phthalsäure (Syst. No. 1586) (MOSCHNER, *B.* **33**, 743). — $NaC_9H_9O_3S + 3H_2O$. Säulen. Luftbeständig (M.). — $NaC_9H_9O_3S + 4H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). Verwittert an der Luft (M.). 1 Tl. Salz löst sich in 7 Tln. Wasser bei 15° (SP.).

Chlorid $C_9H_9O_2ClS = C_9H_9 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Hydrinden-sulfonsäure-(5) und PCl_5 (SP., *B.* **26**, 1540; M., *B.* **33**, 739). — Krystalle (aus Äther). F: 45° (SP.), 47° (M.).

Amid $C_9H_{11}O_2NS = C_9H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid und wäßr. Ammoniak (SP., *B.* **26**, 1540; M., *B.* **33**, 739). — Blättchen (aus Wasser). F: 135,5—136° (korr.) (SP.). Leicht löslich in absol. Alkohol (SP.).

2. Sulfonsäuren $C_{10}H_{12}O_3S$.

1. ***Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5), ar. Tetrahydronaphthalin-α-sulfonsäure*** $C_{10}H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfinsäure-(5) (S. 15) durch Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* **85**, 757). Aus 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) durch Diazotierung, darauffolgende Reduktion der Diazoverbindung mit Zinn und Salzsäure und schließliches Kochen des entstandenen Hydrazinderivates mit Kupfersulfat (Mo., Mi., W., *Soc.* **85**, 756). — $KC_{10}H_{11}O_3S$ (bei 150°). Krystalle. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3S)_2 + 3H_2O$. Krystalle.

[Formel: SO_3H; H_2C, CH_2, H_2C, CH_2]

Chlorid $C_{10}H_{11}O_2ClS = C_{10}H_{11}\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kalium- oder Bariumsalz der 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5) und PCl_5 (Mo., Mi., W., *Soc.* **85**, 756, 758). — Platten (aus Petroläther). F: 70,5°.

1.2.3.4-Tetrachlor-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_{10}H_7O_2Cl_5S = C_{10}H_7Cl_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von α-Naphthalinsulfochlorid (S. 157) in CS_2 (WIDMAN, *B.* **12**, 2229). — Öl. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Äther, Benzol. — Zerfällt mit alkoh. Kali in Salzsäure und 5.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (S. 163).

2. ***Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(6), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6), ar. Tetrahydronaphthalin-β-sulfonsäure*** $C_{10}H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: H_2C, CH_2, SO_3H; H_2C, CH_2]

1.2.3.4-Tetrachlor-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(6)-chlorid $C_{10}H_7O_2Cl_5S = C_{10}H_7Cl_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des β-Naphthalinsulfochlorids in CS_2 oder $CHCl_3$ (WIDMAN, *B.* **12**, 960). — Würfel (aus $CHCl_3$). F: 131°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und kochendem Eisessig. — Gibt mit alkoh. Kali 5.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (S. 183).

3. ***Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(x), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(x)*** $C_{10}H_{12}O_3S = C_{10}H_{11}\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) und konz. Schwefelsäure bei 40—50° (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **23**, 1563). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3S)_2$. Nädelchen oder blumenkohlartige Krystallmasse (aus heißem Wasser).

Über eine Sulfonsäure $C_{10}H_{12}O_3S$, die vielleicht als Tetrahydronaphthalinsulfonsäure anzusprechen ist, vgl. Bd. V, S. 492, Zeile 11 v. u.

3. Sulfonsäure $C_{11}H_{14}O_3S = C_{11}H_{13}\cdot SO_3H$.

Vgl. darüber den Artikel Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$ von unbekannter Struktur in Bd. V, S. 501.

4. Sulfonsäuren $C_{12}H_{16}O_3S$.

1. ***1-Cyclohexyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_{12}H_{16}O_3S = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus Cyclohexylbenzol und der sechs- bis siebenfachen Menge rauchender Schwefelsäure (KURSSANOW, *A.* **318**, 318). — Haarförmige Krystalle (aus Benzol). F: 114—116° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Chloroform, sehr wenig in Benzol und Ligroin. — $NaC_{12}H_{15}O_3S$. — $KC_{12}H_{15}O_3S$. — $Cu(C_{12}H_{15}O_3S)_2$. Bläuliche Blättchen. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3S)_2$. Schuppen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in schwachem Alkohol.

2. ***[1-Methyl-3-phenyl-cyclopentan]-sulfonsäure-(x)*** $C_{12}H_{16}O_3S = C_{12}H_{15}\cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurierung von 1-Methyl-3-phenyl-cyclopentan mit rauchender Schwefelsäure (GUSTAVSON, *C. r.* **146**, 640). — $Ba(C_{12}H_{15}O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen; sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

5. 1-Methyl-3-cyclohexyl-benzol-sulfonsäure-(x), 3-Cyclohexyl-toluol-sulfonsäure-(x)

$C_{13}H_{18}O_3S = C_6H_{11}\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht beim Sulfurieren des m-Tolyl-cyclohexans mit Schwefelsäure (D: 1,84) (KURSSANOW, Ж. **38**, 1307; *C.* **1907 I**, 1744). — Gibt beim Behandeln mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150—160° m-Tolyl-cyclohexan. — $NaC_{13}H_{17}O_3S$. Unlöslich in heißem Benzol.

6. Monosulfonsäure $C_nH_{2n-10}O_3S$.

Anthracenoktahydrid-sulfonsäure-(9), Oktahydroanthracen-sulfonsäure-(9) $C_{14}H_{18}O_3S$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Durch Erhitzen von Oktahydroanthracen (Bd. V, S. 526) mit konz. Schwefelsäure (GODCHOT, *Bl.* [4] 1, 702; *A. ch.* [8] 12, 486). — Nur in verd. wäßr. Lösung beständig. — Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Kali bei 200° entsteht β-Hexahydroanthracen (Bd. V, S. 573).

CH_2 — CH — CH_2 — CH_2; $CH(SO_3H)$ — CH — CH_2 — CH_2

7. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S$.

1. ***Naphthalin-sulfonsäure-(1), α-Naphthalinsulfonsäure*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben β-Naphthalinsulfonsäure bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Naphthalin (FARADAY, *Ann. d. Physik* 7, 104; BERZELIUS, *Ann. d. Physik* 44, 377; *A.* 28, 9; vgl. LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* 24, 169). α-Naphthalinsulfonsäure bildet sich in ganz überwiegender Menge, wenn man Naphthalin mit etwa der gleichmolekularen Menge konzentrierter oder 100%iger Schwefelsäure auf niedrige Temperatur (etwa 80°) erwärmt (MERZ, *Z.* 1868, 394; MERZ, WEITH, *B.* 3, 195, 196; EUWES, *R.* 28, 301, 311, 337), oder wenn man auf 1 Tl. fein verteiltes Naphthalin 100%ige Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure bei höchstens 70° einwirken läßt; die rauchende Säure darf jedoch nur 15% SO_3 enthalten, und auf 1 Mol.-Gew. Naphthalin darf höchstens 1 Mol.-Gew. SO_3 zur Anwendung kommen (LANDSHOFF & MEYER, D. R. P. 50411; *Frdl.* 2, 241). α- und β-Naphthalinsulfonsäure entstehen auch, wenn man Naphthalin mit der äquimolekularen Menge Chlorsulfonsäure zuerst in Schwefelkohlenstoff, dann nach dessen Entfernung bei 100° behandelt (ARMSTRONG, *Soc.* 24, 176; *J.* 1871, 661; *B.* 4, 357). α-Naphthalinsulfonsäure entsteht auch beim Erhitzen von Naphthalin mit 1,5 Tln. $NaH_3(SO_4)_2$ (erhalten durch Erhitzen molekularer Mengen von Disulfat mit wäßr. Schwefelsäure) im Wasserbade (LAMBERTS, D. R. P. 113784; *C.* 1900 II, 883). — Die Trennung von α- und β-Naphthalinsulfonsäure geschieht durch Überführung in die Bleisalze (MERZ, *Z.* 1868, 395) oder in die Calciumsalze (MERZ, WEITH, *B.* 3, 196; MERZ, MÜHLHÄUSER, *B.* 3, 710 Anm.); die Salze der α-Naphthalinsulfonsäure sind die leichter löslichen. — α-Naphthalinsulfonsäure erhält man beim Kochen von α-Naphthalinsulfinsäure mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser, neben α.α-Dinaphthyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 625)[2]) (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] 47, 97).

Technische Darstellung der α-Naphthalinsulfonsäure: G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, Bd. I [Braunschweig 1926], S. 342. Reindarstellung im Laboratorium: FIERZ, WEISSENBACH, *Helv. chim. Acta* 3 [1920], 315.

α-Naphthalinsulfonsäure bildet lufttrocken Krystalle mit $2H_2O$ (FIERZ, WEISSENBACH, *Helv. chim. Acta* 3 [1920], 314, 316). F: 87—88° (EUWES, *R.* 28, 304), 90° (F., W.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (REGNAULT, *A. ch.* [2] 65, 96; *J. pr.* [1] 12, 107).

α-Naphthalinsulfonsäure liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 13, 139; *A.* 202, 216) oder bei 8-stdg. Erhitzen mit Natronlauge, Kupferoxyd und Natriumchlorat unter Druck auf 260—270° (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 140999; *C.* 1903 I, 1106) Phthalsäure. Wird im Gegensatz zu β-Naphthalinsulfonsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung, wie auch beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure leicht unter Bildung von Naphthalin zersetzt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* 26, 3030). Läßt sich durch Behandeln mit Salzsäure und Natriumchlorat in 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) überführen (RUDOLPH, D. R. P. 103983, *C.* 1899 II, 949). Beim Behandeln der wäßr. Lösung der α-Naphthalinsulfonsäure mit Brom entstehen 1.5-Dibrom-naphthalin und 5-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 303; vgl. JOLIN, *Öf. Sv.* 1877, No. 7, S. 35; *Bl.* [2] 28, 516). Beim Nitrieren der α-Naphthalinsulfonsäure wurden erhalten: 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (GERHARDT, Traité de chimie organique, Bd. III [Paris 1854], S. 458; CLEVE, *Öf. Sv.* 1875, No. 9, S. 14, 30; *B.* 10, 1722; *Bl.* [2] 24, 507), 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (ERDMANN, *A.* 247, 312; vgl. SCHOELLKOPF, *Frdl.* 1, 393) und sehr wenig 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (CL., *B.* 23, 958). α-Naphthalinsulfonsäure gibt bei der Alkalischmelze α-Naphthol (ELLER, *A.* 152, 275; SCHAEFFER,

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigte SCHROETER, *B.* 57, 2009, daß das Produkt von GODCHOT keine Oktahydroanthracensulfonsäure gewesen ist.

[2]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

A. **152,** 280; MAIKOPAR, ЖК. **1,** 123; *Z.* **1869,** 215). Geht beim 7-stdg. Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 129° etwa zur Hälfte in β-Naphthalinsulfonsäure über, daneben entsteht etwas Naphthalin (EUWES, *R.* **28,** 323; vgl. MERZ, WEITH, *B.* **3,** 196); bei mehrstündigem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure erhält man nur wenig β-Naphthalinsulfonsäure, hauptsächlich Naphthalin (MERZ, WEITH). Gleichgewicht zwischen α- und β-Naphthalinsulfonsäure in Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen: EUWES, *R.* **28,** 323, 338; vgl. auch WITT, *B.* **48** [1915], 744ff. α-Naphthalinsulfonsäure wird von verd. Salzsäure bei 200° glatt in Schwefelsäure und Naphthalin gespalten (Unterschied von der β-Säure) (MERZ, *Z.* **1868,** 399). Wird α-naphthalinsulfonsaures Alkali mit Kaliumcyanid (MERZ, *Z.* **1868,** 34) oder besser mit Kaliumferrocyanid (WITT, *B.* **6,** 448; BOESSNECK, *B.* **16,** 639) destilliert, so entsteht α-Naphthonitril (Bd. IX, S. 649), bei der trocknen Destillation des Kaliumsalzes mit Rhodankalium bildet sich α.α-Dinaphthylsulfid (Bd. VI, S. 623) (ARMSTRONG, *B.* **7,** 407). Durch Erhitzen von α-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Dimethylsulfat und etwas Benzol auf 150—160° wird α-Naphthalinsulfonsäure-methylester gebildet (ULLMANN, *A.* **327,** 117). Bei anhaltendem Schmelzen von α-naphthalinsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat entsteht α-Naphthoesäure (Bd. IX, S. 647) (V. MEYER, *B.* **3,** 364; *A.* **156,** 274). α-Naphthalinsulfonsäure bildet mit manchen Diazoniumverbindungen schwer lösliche Salze (BECKER, D. R. P. 81039; *Frdl.* **4,** 678). Wirkt bactericid (HANS SCHNEIDER in ULLMANNS Enzyklopädie d. techn. Chemie, Bd. III [Berlin-Wien 1916], S. 698). Verwendung des Natriumsalzes zum Wasserlöslichmachen von Phenolen: A. FRIEDLÄNDER, D. R. P. 181288; *C.* **1907** I, 1650. α-Naphthalinsulfonsäure findet Verwendung zur Herstellung von α-Naphthol.

$KC_{10}H_7O_3S + {}^1/_2H_2O$. Blätter (aus Alkohol). Löst sich bei 11° in 13 Tln. Wasser und in 108 Tln. 85%igem Alkohol (MERZ, *Z.* **1868,** 398). — $AgC_{10}H_7O_3S$. Schuppen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° ca. 10,3 Tle. (REGNAULT, *A. ch.* [2] **65,** 95; *J. pr.* [1] **12,** 106). — $Ca(C_{10}H_7O_3S)_2 + 2H_2O$. Blätter (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich langsam bei 270—280°; löslich in 16,5 Tln. Wasser und in 19,5 Tln. 85%igem Alkohol bei 11° (MERZ). — $Ba(C_{10}H_7O_3S)_2 + H_2O$. Blätter (aus Wasser). Zerfällt bei 230—240°; löst sich bei 10° in 87 Tln. Wasser und in 350 Tln. 85%igem Alkohol (MERZ). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,13 Tle. und beim Kochen 4,76 Tle. Salz (RE.). — $La(C_{10}H_7O_3S)_3 + 6H_2O$. Verfilzte Nadeln. 100 g Wasser von 15° lösen 5,2 g wasserfreies Salz (HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53,** 99). — $Ce(C_{10}H_7O_3S)_3 + H_2O$. Weiße Blätter (aus Wasser). Die Lösung reagiert sauer; 100 g Wasser lösen bei 15° 1,36 g, bei 100° 27,58 g; 100 g Methylalkohol lösen bei 15° 0,71 g, 100 g Alkohol bei 15° 0,23 g (ERDMANN, NIESZYTKA, *A.* **361,** 167, 188). — $Pr(C_{10}H_7O_3S)_3 + 6H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser von 15° lösen 6,1 g wasserfreies Salz (HOL.). — $Pb(C_{10}H_7O_3S)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). 100 g Wasser von 24,9° lösen 4,195 g (EUWES, *R.* **28,** 301). — $Pb(C_{10}H_7O_3S)_2 + 3H_2O$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Verliert bei 70—80° 2 H_2O; zersetzt sich langsam bei 230—240°; 1 Tl. löst sich bei 10° in 27 Tln. Wasser und in 11 Tln. 85%igem Alkohol (MERZ). — $Pb(C_{10}H_7O_3S)_2 + PbO$. Krystallinische Flocken (RE.). — $Pb(C_{10}H_7O_3S)_2 + 3PbO$. Weißer Niederschlag (RE.).

Salz des Guanylharnstoffs (Bd. III, S. 89) $C_2H_6ON_4 + C_{10}H_8O_3S$. *B.* Aus Harnstoff und α-Naphthalinsulfochlorid (REMSEN, GARNER, *Am.* **25,** 187; vgl. dazu ELANDER, *Öf. Sv.* **1880,** No. 7, S. 14; *Bl.* [2] **34,** 209). Warzenförmige Aggregate (aus Wasser). F: 223°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Verbindung $C_{30}H_{20}OS$. *B.* In sehr kleiner Menge neben α-Naphthonitril aus (rohem) naphthalinsulfonsaurem Kalium bei der trocknen Destillation mit Kaliumferrocyanid; man destilliert das Rohprodukt und krystallisiert das oberhalb 311° Siedende aus Alkohol um (EKSTRAND, *B.* **17,** 2602; *J. pr.* [2] **38,** 140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Sehr leicht löslich in Äther, CS_2, Benzol, warmem Eisessig und Alkohol. — Wird durch Natriumamalgam nicht reduziert. Liefert mit Salpetersäure (D: 1,21) bei 130—140° Bis-[x-nitro-naphthyl-(1)]-sulfid (Bd. VI, S. 626); beim Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ in essigsaurer Lösung entsteht α.α-Dinaphthylsulfoxyd (Bd. VI, S. 623).

Tribromderivat $C_{30}H_{17}OBr_3S$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung der Verbindung $C_{30}H_{20}OS$ in CS_2 (E.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 182°. Leicht löslich in CS_2, sehr schwer in heißem Alkohol und Eisessig.

Funktionelle Derivate der α-Naphthalinsulfonsäure.

Methylester $C_{11}H_{10}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Dimethylsulfat und etwas Benzol auf 150—160° (ULLMANN, *A.* **327,** 117). Bei der Einw. von α-Naphthalinsulfochlorid auf Methylalkohol (KRAFFT, ROOS, *B.* **25,** 2262). Bei der Oxydation des α-Naphthalinsulfinsäuremethylesters mit $KMnO_4$ in schwach schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von etwas Benzol (OTTO, RÖSSING, *J. pr.* [2] **47,** 164). — Tafeln (aus Methylalkohol + Essigester). Rhombisch bipyramidal (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **47,** 164; *Z. Kr.* **28,** 196; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5,** 398). F: 78° (O., Rö.; U.). Kp_{15}: 214° (K., Roos).

Äthylester $C_{12}H_{12}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen des α-Naphthalinsulfochlorids mit Alkohol (KIMBERLY, *A.* **114**, 133). — Dickflüssig; erstarrt langsam zu Blättern (KI.). Nicht unzersetzt destillierbar (KI.). Siedet im Vakuum des Kathodenlichtes bei 131° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3207). In jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischbar; unlöslich in Wasser (KI.). — Wird durch wäßr. oder alkoh. Kalilauge verseift; zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Naphthalin, H_2SO_4 und Alkohol (KI.). Gibt mit PCl_5 α-Naphthalinsulfochlorid, Äthylchlorid und $POCl_3$ (KI.).

Phenylester $C_{16}H_{12}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von α-Naphthalinsulfochlorid auf Phenol in Gegenwart von NaOH (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 91314; *Frdl.* **4**, 41). — F: 75°.

Chlorid, α-Naphthalinsulfochlorid $C_{10}H_7O_2ClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf α-naphthalinsulfonsaures Natrium (KIMBERLY, *A.* **114**, 131; MAIKOPAR, Ж. **1**, 221; *Z.* **1869**, 711; OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 94; ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 233) oder α-Naphthalinsulfonsäureäthylester (KI.). — *Darst.* Durch Mischen von 10 Tln. reinem, bei 180° getrocknetem α-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit 6 Tln. PCl_5; man erhitzt 4 Stdn. auf 125° und behandelt nach dem Abkühlen mit Eis und mit Wasser (BOURGEOIS, *R.* **18**, 439). — Blättchen (aus Äther). F: 66° (MA.), 67° (ER., SÜ.), 68° (BOU.). Kp_{20}: 209° (beginnende Zersetzung) (BOU.); Kp_{13}: 194—195° (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2262); $Kp_{0,9}$: 147,5° (BOU.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther (ER., SÜ.), leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (MA.). — α-Naphthalinsulfochlorid liefert beim langsamen Eintragen in einen anfangs gelinde erwärmten Brei aus Alkohol und überschüssigem Zinkstaub α-Naphthalinsulfinsäure (S. 15) (O., RÖ., TR.); diese entsteht auch durch Kochen der äther. Lösung des Chlorids mit Natriumamalgam (GESSNER, *B.* **9**, 1500). Reduziert man α-Naphthalinsulfochlorid mit Zink und verd. Schwefelsäure, so entsteht α-Naphthylmercaptan (Bd. VI, S. 621) (SCHERTEL, *A.* **132**, 91; MA.); bei der Reduktion mit Zinkstaub und Wasser erst bei 60°, dann bei 70° entsteht zunächst α-Naphthalinsulfinsäure und diese gibt dann bei weiterer Einw. von Zink und Salzsäure α-Naphthylmercaptan (BOU., *R.* **18**, 441). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von α-Naphthalinsulfochlorid in CS_2 entsteht 1.2.3.4-Tetrachlornaphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5)-chlorid (S. 154) (WIDMAN, *B.* **12**, 2229). Werden 200 g fein verriebenes α-Naphthalinsulfochlorid allmählich in 600 ccm auf —5° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,475) eingetragen, so entstehen die Chloride der 5-Nitro- und der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1); einmal wurde daneben in geringer Menge das Chlorid einer x.x-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) erhalten (ER., SÜ., *A.* **275**, 235, 249). α-Naphthalinsulfochlorid wird von kaltem Wasser langsam verseift (KI.). Gibt mit PCl_5 bei 150—160° α-Chlor-naphthalin, $SOCl_2$ und $POCl_3$ (CARIUS, *A.* **114**, 145). Liefert bei der Einw. von Alkalisulfiden oder -hydrosulfiden α-Naphthalinthiosulfonsäure (S. 171) (WAHLSTEDT, *Acta Univers. Lund.* **16** [1879/80], 2. Abt., Abhandl. II, S. 31; *Öf. Sv.* **1880**, No. 9, S. 63; TROEGER, GROTHE, *J. pr.* [2] **56**, 471; TR., LINDE, *Ar.* **239**, 124).

Bromid, α-Naphthalinsulfobromid $C_{10}H_7O_2BrS = C_{10}H_7 \cdot SO_2Br$. *B.* Beim Behandeln von α-naphthalinsulfinsaurem Natrium mit Bromwasser (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 99). — Blätter (aus Benzol + Petroläther). F: 88—89°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

Jodid, α-Naphthalinsulfojodid $C_{10}H_7O_2IS = C_{10}H_7 \cdot SO_2I$. *B.* Aus α-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Jod in Alkohol (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 99). — Gelber Niederschlag. Zersetzt sich schon oberhalb 50°. — Färbt sich an der Luft innerhalb weniger Tage dunkler. Beim Kochen mit überschüssigem Silberpulver in Petroläther entstehen α-Naphthalinsulfonsäure und α.α-Dinaphthyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 625)[1]). Wäßr. Kalilauge erzeugt KIO_3 und α-naphthalinsulfinsaures Kalium.

Amid, α-Naphthalinsulfamid $C_{10}H_9O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfochlorid (KIMBERLY, *A.* **114**, 135; MAIKOPAR, Ж. **1**, 222; *Z.* **1869**, 711) oder α-Naphthalinsulfobromid oder -jodid (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 99) durch Behandeln mit wäßr. Ammoniak. — Krystalle (aus Alkohol). F: 150° (M.; O., RÖ., T.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (KI.). — Liefert bei der Oxydation mit wäßr. neutraler Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbade Phthalsäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1586) und Phthalsäure, mit (nicht

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

überschüssiger) alkal. $KMnO_4$-Lösung bei 60—100° das entsprechende Phthalsäuresulfinid $HO_2C\cdot C_6H_3<^{CO}_{SO_2}>NH$ (Syst. No. 4330) und Phthalsäure (REMSEN, COMSTOCK, *Am.* 5, 107). — $AgC_{10}H_8O_2NS$. Säulen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ammoniak (KL.).

Methylamid $C_{11}H_{11}O_2NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfochlorid und Methylamin (CHATTAWAY, *Soc.* 87, 161). — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 137°.

Äthylamid $C_{12}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfochlorid und Äthylamin (CARLESON, *Bl.* [2] 27, 360; CHATTAWAY, *Soc.* 87, 161). — Blaßgelbe Platten (aus Alkohol). F: 93° (CH.).

N-Benzoyl-α-naphthalinsulfamid, N-α-Naphthalinsulfonyl-benzamid $C_{17}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthalinsulfamid mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 140—150° (WOLKOWA, Ж. 3, 244; *Z.* 1871, 423; vgl. KIMBERLY, *A.* 114, 138). — Körner (aus Äther), Säulen (aus Alkohol). F: 194—195° (W.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Äther, löslich in Eisessig (W.). — Wird durch Kochen mit wäßr. Kali zu Benzoesäure und α-Naphthalinsulfonsäure verseift (KL.). — Salze: W. $KC_{17}H_{12}O_3NS$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{17}H_{12}O_3NS$. Nadeln (aus Ammoniak). — $Ca(C_{17}H_{12}O_3NS)_2 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). — $Ba(C_{17}H_{12}O_3NS)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

N-α-Naphthalinsulfonyl-benzamidin $C_{17}H_{14}O_2N_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-α-Naphthalinsulfonyl-benzimidchlorid und Ammoniumcarbonat (WOLKOWA, Ж. 4, 43; *B.* 5, 143). — Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 178°.

N-α-Naphthalinsulfonyl-benzimidchlorid $C_{17}H_{12}O_2NClS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N-α-Naphthalinsulfonyl-benzamid mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf dem Wasserbade (WOLKOWA, Ж. 4, 43; *B.* 5, 142). — Tafeln (aus Äther). F: 92—94°. — Wird von kochendem Wasser oder Alkohol wieder in N-α-Naphthalinsulfonyl-benzamid übergeführt. Gibt mit Ammoniumcarbonat N-α-Naphthalinsulfonyl-benzamidin.

α-Naphthalinsulfonyl-cyanamid $C_{11}H_8O_2N_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von 8 g Natriumcyanamid mit 14 g α-Naphthalinsulfochlorid und 200 ccm Äther; man zersetzt das Natriumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure (HEBENSTREIT, *J. pr.* [2] 41, 107, 110). — Nadeln mit 1 H_2O, welches weder im Vakuum über Schwefelsäure noch dicht unterhalb der Zersetzungstemperatur (115°) entweicht (H.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Äther (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 3×10^{-6} (BADER, *Ph. Ch.* 6, 309). — Zerfällt im Vakuum bei 150—160° in α-Naphthalinsulfamid und Cyanursäure (Syst. No. 3889) (H.). — $NaC_{11}H_7O_2N_2S$. Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Äther, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton (H.). — $AgC_{11}H_7O_2N_2S$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (H.).

α-Naphthalinsulfonsäure-chloramid, N-Chlor-α-naphthalinsulfamid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NHCl$. *B.* Entsteht als Alkalisalz beim Auflösen von α-Naphthalinsulfonsäure-dichloramid in warmer 10%iger Alkalilauge (CHATTAWAY, *Soc.* 87, 156). — $NaC_{10}H_7O_2NClS$ (über P_2O_5). Platten. — $KC_{10}H_7O_2NClS$ (über P_2O_5). Platten.

α-Naphthalinsulfonsäure-methylchloramid, N-Chlor-N-methyl-α-naphthalinsulfamid $C_{11}H_{10}O_2NClS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NCl\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfonsäure-methylamid in Chloroform und wäßr. unterchloriger Säure (CH., *Soc.* 87, 161). — Sechsseitige Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 78°. Sehr leicht löslich in Chloroform.

α-Naphthalinsulfonsäure-äthylchloramid, N-Chlor-N-äthyl-α-naphthalinsulfamid $C_{12}H_{12}O_2NClS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NCl\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfonsäure-äthylamid in Chloroform und wäßr. unterchloriger Säure (CH., *Soc.* 87, 161). — Blaßgelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 77°.

α-Naphthalinsulfonsäure-dichloramid, N.N-Dichlor-α-naphthalinsulfamid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NCl_2$. *B.* Beim Versetzen der gekühlten Lösung von α-Naphthalinsulfamid in Chlorkalklösung mit Essigsäure (CH., *Soc.* 87, 148, 156). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 91°.

Tri-α-naphthalinsulfonyl-aminoxyd, „Tri-α-naphthalinsulfonyl-hydroxylamin" $C_{30}H_{21}O_7NS_3 = (C_{10}H_7\cdot SO_2)_3NO$. *B.* Aus α.α-Dinaphthalinsulfhydroxamsäure durch Salpetersäure (D: 1,18) (ANGELI, ANGELICO, SCURTI, *G.* 33 II, 311). — Weißes Pulver. Bräunt sich bei 270—280° und schmilzt zu einer fast schwarzen Flüssigkeit.

α-Naphthalinsulfhydroxamsäure, N-α-Naphthalinsulfonyl-hydroxylamin $C_{10}H_9O_3NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot SO(OH){:}N \cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfochlorid und Hydroxylamin in Alkohol (A., A., S., *R. A. L.* [5] **11** I, 557; *G.* **33** II, 304). — Blättchen (aus Wasser). F: 153° (Zers.). — Gibt bei der Spaltung mit Alkalien α-Naphthalinsulfinsäure und untersalpetrige Säure (A., A., S.; ANGELI, Privatmitteilung). Säuren spalten Hydroxylamin ab (A., A., S.).

Diacetylderivat $C_{14}H_{13}O_5NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von α-Naphthalinsulfhydroxamsäure mit Acetanhydrid (A., A., S., *G.* **33** II, 300, 307). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 104°.

α.α-Dinaphthalinsulfhydroxamsäure, N.N-Di-α-naphthalinsulfonyl-hydroxylamin $C_{20}H_{15}O_5NS_2 = (C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfinsäure (S. 15) und salpetriger Säure (A., A., S., *R. A. L.* [5] **11** I, 560; *G.* **33** II, 308). — Krystalle (aus Methylalkohol). Zersetzt sich zwischen 120° und 130° (FICHTER, TAMM, *B.* **43** [1910], 3034).

Substitutionsprodukte der α-Naphthalinsulfonsäure.
Vgl. hierzu S. 190.

4-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3FS = C_{10}H_6F \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) durch Diazotieren und Lösen der trocknen Diazoverbindung in warmer Flußsäure (MAUZELIUS, *Öf. Sv.* **1890**, 441). — $KC_{10}H_6O_3FS + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $AgC_{10}H_6O_3FS + {}^1/_2H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser. — $Ba(C_{10}H_6O_3FS)_2 + H_2O$. Tafeln. Löslich in 358 Tln. Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3FS = C_{10}H_6F \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Äthyljodid (M., *Öf. Sv.* **1890**, 443). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 257; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 399). F: 93° (M.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Äther (M.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClFS = C_{10}H_6F \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch PCl_5 (M., *Öf. Sv.* **1890**, 441). — Prismen (aus Eisessig). Triklin (B., *Öf. Sv.* **1890**, 444). F: 86°; leicht löslich in warmem Eisessig, Chloroform, Benzol (M.).

Amid $C_{10}H_8O_2NFS = C_{10}H_6F \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) durch alkoh.-wäßr. Ammoniak (M., *Öf. Sv.* **1890**, 444). — Blättchen (aus Alkohol). F: 204—205°.

5-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3FS = C_{10}H_6F \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) in erwärmte 40—50%ige Fluorwasserstoffsäure (MAUZELIUS, *B.* **22**, 1844; *Öf. Sv.* **1889**, 575). — Blätter (aus Wasser) mit 3 (?) H_2O. F: 105—106°. Verliert über Schwefelsäure $1^1/_2H_2O$. — $KC_{10}H_6O_3FS + {}^1/_2H_2O$. Blätter oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $AgC_{10}H_6O_3FS$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_6O_3FS)_2 + 1^1/_2H_2O$. Warzen. Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{11}H_9O_3FS = C_{10}H_6F \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Methyljodid (M., *B.* **22**, 1845; *Öf. Sv.* **1889**, 577). — Krystalle (aus Äther oder aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 400). F: 118°; leicht löslich in Chloroform (M.).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3FS = C_{10}H_6F \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Äthyljodid (M., *B.* **22**, 1845; *Öf. Sv.* **1889**, 577). — Prismen (aus Äther oder Alkohol). Rhombisch bipyramidal (B., *Z. Kr.* **24**, 260; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 400). F: 79° (M.), 74° (B.). Leicht löslich in Äther und Chloroform (M.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClFS = C_{10}H_6F \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (M., *B.* **22**, 1844; *Öf. Sv.* **1889**, 575). — Prismen. Rhombisch bipyramidal (B., *Z. Kr.* **24**, 258; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 396). F: 122—123°; schwer löslich in Ligroin und Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform, heißem Eisessig (M.).

Bromid $C_{10}H_6O_2BrFS = C_{10}H_6F \cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und PBr_5 (M., *B.* **22**, 1844; *Öf. Sv.* **1889**, 579). — Krystalle (aus Chloroform). Rhombisch bipyramidal (B., *Z. Kr.* **24**, 258; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 396). F: 145° (M.).

Amid $C_{10}H_8O_2NFS = C_{10}H_6F \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 5-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und alkoh. Ammoniak (M., *B.* **22**, 1844; *Öf. Sv.* **1889**, 580). — Schuppen. F: 196—197°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) nach SANDMEYER (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **73**, 54). — $NaC_{10}H_6O_3ClS + H_2O$. Nadeln. — $KC_{10}H_6O_3ClS + H_2O$. Schuppen. — $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + H_2O$. Leicht löslich.

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$. Tafeln oder Schuppen. F: 76° (A., W.).
Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 153° (A., W.).

4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3H$. *B.* Neben wenig 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Behandlung von α-Chlor-naphthalin mit konz. Schwefelsäure bei 100° (ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 9; vgl. auch ZININ, *J. pr.* [1] **33**, 36) oder mit Chlorsulfonsäure in CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur und Abdampfen des Lösungsmittels (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 285). Durch Kochen von diazotierter Naphthionsäure (Syst. No. 1923) mit Salzsäure (CLEVE, *Öf. Sv.* **1876**; *Bl.* [2] **26**, 242; *B.* **20**, 73). — Schuppen. Schmilzt unter Zersetzung bei 130—133° (ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 11). — Geht durch 5—6-stdg. Erhitzen auf 150° in die 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) über (ARM., WY., *Chem. N.* **61**, 285). 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) wird durch Brom in 4-Chlor-1-brom-naphthalin verwandelt (ARM., WILLIAMSON, *Chem. N.* **54**, 256). Wird durch Erhitzen mit Natronlauge unter Druck auf 200—220° in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1556) übergeführt (OEHLER, D. R. P. 77446; *Frdl.* **4**, 521). Wird durch Erhitzen mit 25%igem Ammoniak auf 200—210° in Naphthionsäure (Syst. No. 1923) umgewandelt (OE., D. R. P. 72336; *Frdl.* **3**, 435). Läßt sich durch rauchende Schwefelsäure von 20% SO_3-Gehalt bei 100° in 4-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (S. 214) überführen (ARM., WY., *Chem. N.* **61**, 94). — Salze: ARNELL. $KC_{10}H_6O_3ClS$. Tafeln. — $Cu(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 6H_2O$. Blaugrün. — $AgC_{10}H_6O_3ClS + H_2O$. Sechsseitige Tafeln. — $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Zn(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 6H_2O$. Langgestreckte sechsseitige Tafeln. — $Mn(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Tafeln.

Methylester $C_{11}H_9O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und CH_3I bei 100° im Druckrohr (ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 18). — Prismen (aus Chloroform). F: 83°.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog wie der Methylester (ARNELL, *B.* **17** Ref., 48; Dissert. [Upsala 1889], S. 17). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 256; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 399). F: 104°.

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 (CLEVE, *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 42; *Bl.* [2] **26**, 242; *B.* **20**, 73; ARNELL, *B.* **17** Ref., 48; Dissert. [Upsala 1889], S. 16). — Krystalle (aus Benzol). Trikline Tafeln oder Prismen (BÄCKSTRÖM, *Öf. Sv.* **1886**, 322). F: 95° (A.; C.). — Gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.4-Dichlor-naphthalin (C.). Wird von Wasser bei 160° nur langsam zersetzt (A.). Liefert beim Nitrieren 4-Chlor-5-nitro- und 4-Chlor-x.x-dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid (ARNELL, Dissert., S. 18; CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 186); daneben wurde einmal wenig 4-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid erhalten (C.).

Bromid $C_{10}H_6O_2ClBrS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Br$. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit PBr_5 (A., Dissert., S. 16). — Prismen. F: 120°.
Eine mit 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-bromid vielleicht identische Verbindung entsteht aus dem Natriumsalz der 4-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch PCl_5 (GESSNER, *B.* **9**, 1504). — Nadeln (aus Äther). F: 115—116°.

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid und Ammoniak (ARNELL, *B.* **17** Ref., 48; Dissert., S. 17). — Nadeln. F: 187°.

5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3H$. *B.* Neben etwa ebensoviel 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) beim Erhitzen von α-Chlor-naphthalin mit SO_3-haltiger Schwefelsäure auf 160° (ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 9; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 285). Man verrührt α-naphthalinsulfonsaures Natrium mit überschüssiger Salzsäure (D: 1,1), gibt Natriumchloratlösung hinzu und erhitzt nach mehrstündigem Stehen langsam bis fast zum Kochen (RUDOLPH, D. R. P. 103983; *C.* **1899** II, 949). Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) durch Austausch von NH_2 gegen Cl auf dem Wege der Diazotierung (CLEVE, *Öf. Sv.* **1876**, No. 9, S. 71; **1886**, 312; *Bl.* [2] **26**, 540; *B.* **20**, 72; MAUZELIUS, *Öf. Sv.* **1889**, 560). Durch 5—6-stdg. Erhitzen der 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) auf 150° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 285). Beim Kochen von diazotierter 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) mit absol. Alkohol unter einem Überdruck von 15—20 cm Hg (HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1889**, 113, 121). — Tafeln mit $2H_2O$; verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 (CL.). — Zersetzt sich gegen 100° unter Bildung von α-Chlor-naphthalin und Schwefelsäure (CL.). Wird durch Erhitzen mit Natronlauge unter Druck auf 240—250° in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1556) übergeführt (OEHLER, D. R. P. 77446; *Frdl.* **4**, 521). Durch Erhitzen mit 25%igem Ammoniak entsteht die Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (OE., D. R. P. 72336; *Frdl.* **3**, 435). — $NaC_{10}H_6O_3ClS$ (bei 100°). Schuppen (CL.). — $KC_{10}H_6O_3ClS$ (bei 100°). Nadeln (CL.). — $KC_{10}H_6O_3ClS + H_2O$ (ARM., WY., *Chem. N.* **59**, 188). — $AgC_{10}H_6O_3ClS$. Täfelchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (CL.). — $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + H_2O$ (bei 100°). Schwer lösliches Pulver (CL.).

Methylester $C_{11}H_9O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Methyljodid (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 261). — Monoklin prismatisch (B.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 400). F: 89°.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Äthyljodid (CLEVE, *B.* **20**, 72). — Prismen (aus $CHCl_3$). Monoklin prismatisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 262; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 401). F: 46° (C.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch PCl_5 (CLEVE, *Bl.* [2] **26**, 540; *B.* **20**, 72). — Krystalle (aus $CHCl_3$ oder Benzol). Triklin pinakoidal (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 260; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 396). F: 95° (C.). — Liefert mit gekühlter Salpetersäure (D: 1,5) 5-Chlor-6-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid; einmal wurde daneben 5-Chlor-4 oder 8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid (S. 170) erhalten (C., *Öf. Sv.* **1893**, 331, 334; *Ch. Z.* **17**, 758). Beim Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 entsteht 1.5-Dichlor-naphthalin (C., *Bl.* [2] **26**, 540).

Bromid $C_{10}H_6O_2ClBrS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und PBr_5 (MAUZELIUS, *Öf. Sv.* **1889**, 560). — Krystalle (aus Eisessig). F: 110°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (s. o.) beim Kochen mit alkoh. Ammoniak (CLEVE, *Öf. Sv.* **1886**, 314). — Schuppen (aus Alkohol). F: 226° (CLEVE, *B.* **20**, 73).

6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) auf dem Wege der Diazotierung (FORSLING, *B.* **20**, 2105; CLEVE, *B.* **25**, 2481; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 188). — Tafeln. — Das Kaliumsalz liefert bei der Destillation mit PCl_5 1.6-Dichlor-naphthalin (FORSLING, *B.* **20**, 2105). — Salze: CLEVE. $NaC_{10}H_6O_3ClS + H_2O$. Nadeln. — $KC_{10}H_6O_3ClS + H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 7H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Schuppen. — $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — $Zn(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 6H_2O$. Schwer lösliche Schuppen.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Äthyljodid (CLEVE, *B.* **25**, 2482). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (MORTON, *Öf. Sv.* **1892**, 410; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 404). F: 114,5°; ziemlich schwer löslich (CLEVE).

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 70° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 188, 190), 69°; leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin (CLEVE, *B.* **25**, 2482). — Beim Erhitzen für sich auf 210—230° oder mit PCl_5 auf 190° entsteht 1.6-Dichlor-naphthalin (ARM., WY., *Chem. N.* **71**, 255). Beim Eintragen in abgekühlte Salpetersäure (D: 1,5) entsteht 6-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 175; *Ch. Z.* **17**, 398).

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Schuppen. F: 214° (CLEVE, *B.* **25**, 2482).

7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 12 g β-Chlor-naphthalin mit 28 g konz. Schwefelsäure und 15 g rauchender Schwefelsäure auf 100°, neben wenig 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2); man trennt mit Hilfe der Bleisalze, von denen das der 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) weniger löslich ist (ARNELL, *Öf. Sv.* **1885**, No. 5, S. 25; *Bl.* [2] **45**, 184; Dissert. [Upsala 1889], S. 22). Aus β-Chlor-naphthalin in CS_2 und 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure in der Kälte, neben geringen Mengen (4% des Reaktionsproduktes) 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **55**, 91; **57**, 8; ARM., *Chem. N.* **58**, 295). Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 1923) durch Austausch von NH_2 gegen Cl auf dem Wege der Diazotierung usw. (FORSLING, *B.* **19**, 1716; **21**, 2802). — Lagert sich bei 5-stdg. Erhitzen auf 150° zu 53% in 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) um (ARM., *Chem. N.* **58**, 295; ARM., WY., *Chem. N.* **60**, 58). — Salze: ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 24—25. $KC_{10}H_6O_3ClS + H_2O$. Schuppen. — $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Schuppen. Wenig löslich. — $Pb(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Tafeln.

Methylester $C_{11}H_9O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Methyljodid bei 100° im Druckrohr (ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 27). — Prismen (aus Chloroform). F: 115°.

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 (ARNELL, *Öf. Sv.* **1885**, No. 5, S. 27; *Bl.* [2] **45**, 184; Dissert. [Upsala 1889], S. 27; FORSLING, *B.* **21**, 2802). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol oder Äther). F: 129° (A.; F.). — Bildet beim Eintragen in abgekühlte rauchende Sapetersäure 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 77; *Ch. Z.* **17**, 398). Bei der Destillation mit PCl_5 entsteht 1.7-Dichlor-naphthalin (A.).

Bromid $C_{10}H_6O_2ClBrS = C_{10}H_6Cl\cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem trocknen Kaliumsalz der Säure und PBr_5 (FORSLING, *B.* **21**, 2803). — Nadeln (aus Chloroform). F: 139°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid und wäßr.-alkoh. Ammoniak (FORSLING, *B.* **21**, 2803; ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 26). — Schuppen (aus Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 235° (F.; A.).

8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl\cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln des Kaliumsalzes der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 in Gegenwart von CS_2 (CLEVE, *B.* **23**, 962). — Kaliumsalz. Prismen. — $AgC_{10}H_6O_3ClS$. Prismen. — $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + H_2O$. Schuppen.

Methylester $C_{11}H_9O_3ClS = C_{10}H_6Cl\cdot SO_3\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 70° (CLEVE, *B.* **23**, 963).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_{10}H_6Cl\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der 8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (CLEVE, *B.* **23**, 962). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 268; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 404). F: 67,5° (C.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl\cdot SO_2Cl$. *B.* s. im Artikel 8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1). — Krystalle (aus Benzol, Chloroform oder Eisessig). F: 101°; wird von Wasser bei 140—150° nur langsam verseift, zum großen Teil unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt (CLEVE, *B.* **23**, 962). Bei 3-stdg. Erhitzen auf 200—230°, solange SO_2 entweicht, entsteht viel 1.8-Dichlor-naphthalin; destilliert man das Chlorid mit PCl_5, so bildet sich 1.4.5-Trichlor-naphthalin (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 255).

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Chlorids mit Alkohol und Ammoniak (CLEVE, *B.* **23**, 963). — Prismen (aus Alkohol). F: 196—197°. Schwer löslich in Alkohol.

3.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-naphthalin, gelöst in CS_2, und Chlorsulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 273, 275).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-naphthalin-disulfochlorid-(1.3) mit PCl_5 auf 175°, neben 4.6-Dichlor-naphthalin-sulfochlorid-(2) und 1.3.7-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **76**, 69). — Prismen (aus Benzol). F: 136° (A., W., *Chem. N.* **61**, 275). — Gibt bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure bei 230° 2.6-Dichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **61**, 275). Wird durch PCl_5 in 1.3.7-Trichlor-naphthalin übergeführt (A., W., *Chem. N.* **61**, 275).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Prismen. F: 269°; wenig löslich in Alkohol A., W., *Chem. N.* **61**, 275).

4.5-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.8-Dichlor-naphthalin, gelöst in CS_2, und $ClSO_3H$ (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 273). Aus 8-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) nach SANDMEYERS Methode (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 188; *Ch. Z.* **17**, 398). — Prismen. — Liefert durch hydrolytische Spaltung (CLEVE, *Ch. Z.* **17**, 398) bei 230° (ARM., WY., *Chem. N.* **76**, 69) 1.8-Dichlor-naphthalin. — $NaC_{10}H_5O_3Cl_2S + H_2O$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser (CL.). — $KC_{10}H_5O_3Cl_2S$. Asbestähnliche Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (CL.). — $Ba(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2$. Tafeln. Fast unlöslich (CL.).

Äthylester $C_{12}H_{10}O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 106°; ziemlich leicht löslich in Alkohol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 189; *Ch. Z.* **17**, 398).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2\cdot SO_2Cl$. Krystalle (aus Petroläther). F: 114° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 273), 116°; leicht löslich in CS_2, Eisessig, Benzol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 189; *Ch. Z.* **17**, 398).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Täfelchen oder Nadeln. F: 229° (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 189; *Ch. Z.* **17**, 398), 228° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 273). — Liefert mit PCl_5 1.4.5-Trichlor-naphthalin (A., W.).

4.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.7-Dichlor-naphthalin und $ClSO_3H$ (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 189; **61**, 275).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2\cdot SO_2Cl$. Durchsichtige Nadeln (aus Benzol), die an der Luft undurchsichtig werden und dann bei 118° schmelzen (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 189; **61**, 275). — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure bei 230° 1.7-Dichlor-naphthalin. Bei der Einw. von PCl_5 entsteht 1.4.6-Trichlor-naphthalin.

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Krystalle. F: 226°; wenig löslich in Alkohol (A., W., *Chem. N.* **61**, 275).

4.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.6-Dichlor-naphthalin und einem Gemisch aus gleichen Volumen rauchender und konz. Schwefelsäure (CLEVE, *B.* **24**, 3477) oder durch Behandlung der Lösung des 1.6-Dichlor-naphthalins in CS_2 mit $ClSO_3H$ (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 275). — Nadeln. Sehr schwer löslich in verd. Schwefelsäure (C.). — Salze: CLEVE. $NaC_{10}H_5O_3Cl_2S + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $KC_{10}H_5O_3Cl_2S + H_2O$. Nadeln oder Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 6 H_2O$. Hellblaue Tafeln. — $AgC_{10}H_5O_3Cl_2S + H_2O$. Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 3 H_2O$. Tafeln. — $Ba(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 3 H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 5 H_2O$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $Pb(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 4 H_2O$. Nadeln.

Methylester $C_{11}H_8O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des Silbersalzes der 4.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Methyljodid (CLEVE, *B.* **24**, 3478). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 154° (CLEVE, *B.* **24**, 3478).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Eisessig), Prismen (aus Benzol). F: 151° (CLEVE, *B.* **24**, 3478; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 275). — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure bei 230° 1.6-Dichlor-naphthalin (A., W.). Beim Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 entsteht 1.4.6-Trichlor-naphthalin (C.; A., W.).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (C., *B.* **24**, 3479; A., W., *Chem. N.* **61**, 275). Schwer löslich in kaltem Wasser (C.).

5.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Neben 5.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) aus 1.2-Dichlor-naphthalin in CS_2 und Chlorsulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **60**, 58; **61**, 274); man führt die beiden Säuren in die Chloride über, krystallisiert aus Benzol und trennt auf mechanischem Wege; das Chlorid der 5.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) bildet große prismatische Krystalle, dasjenige der isomeren Säure Aggregate kleiner Prismen (A., W., *Chem. N.* **61**, 274). Aus 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor nach SANDMEYERS Methode (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 178; *Ch. Z.* **17**, 398). Aus 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor nach SANDMEYERS Methode (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 333; *Ch. Z.* **17**, 758; HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1889**, 114; A., W., *Chem. N.* **59**, 188). — Kaliumsalz. Nadeln. Gibt bei der Destillation mit überschüssigem PCl_5 1.2.5-Trichlor-naphthalin (H.).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und 1 Mol.-Gew. PCl_5 (HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1889**, 115). — Prismen (aus Petroläther). F: 106°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig.

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Chlorids mit wäßr.-alkoh. Ammoniak (HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1889**, 115). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 223°.

5.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Neben weniger 6.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2), aus 1.3-Dichlor-naphthalin, gelöst in CS_2, und $ClSO_3H$ (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 274). Beim Kochen von 1.2.3.4-Tetrachlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5)-chlorid (S. 154) mit alkoh. Kalilauge (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1879**, No. 5, S. 80; *B.* **12**, 2229). — Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser (WI., *B.* **12**, 2231). — Beim Erhitzen mit überhitztem Wasserdampf entsteht 1.3-Dichlor-naphthalin (ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 39). — Salze: WI., *B.* **12**, 2232. $NaC_{10}H_5O_3Cl_2S + 2 H_2O$. Säulen. Verliert im Exsiccator $1 H_2O$ und wird bei 195° wasserfrei. — $KC_{10}H_5O_3Cl_2S + 2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert $1 H_2O$ im Exsiccator. 1 Tl. des bei 100° getrockneten Salzes löst sich in 115 Tln. Wasser von 15°. — $AgC_{10}H_5O_3Cl_2S + 2 H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100—110° $1 H_2O$. — $Ca(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 4 H_2O$. Blättchen. Das auf dem Wasserbad getrocknete Salz löst sich in 145 Tln. siedenden Wassers und in 1270 Tln. von 14°. — Bariumsalz. Nädelchen. 1 Tl. auf dem Wasserbade getrocknetes Salz löst sich in 1650 Tln. kalten Wassers. — $Zn(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 7 H_2O$. Blätter. — Bleisalz. Nadeln. Das im Exsiccator getrocknete Salz löst sich in 700 Tln. kalten Wassers.

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Verreiben des Kaliumsalzes der 5.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1879**, No. 5, S. 80; *B.* **12**, 2229). — Prismen (aus Benzol), Schuppen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 145° (WI.), 148,5° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 274). Leicht löslich in Benzol und in kochendem Eisessig (WI.). — Wird durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 140° zur Sulfonsäure

verseift (Wi.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 230° entsteht 1.3-Dichlor-naphthalin (A., Wy.). Bei der Destillation mit PCl_5 bildet sich 1.3.5-Trichlor-naphthalin (Wi.; A., Wy.).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Chlorids mit wäßr. Ammoniak (Wi., *Öf. Sv.* **1879**, No. 5, S. 81; *B.* **12**, 2233). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 250° (Wi.). F: 272° (A., Wy., *Chem. N.* **61**, 274).

6.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Als Hauptprodukt neben 6.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (?) aus 2.3-Dichlor-naphthalin in CS_2 und $ClSO_3H$ (Armstrong, Wynne, *Chem. N.* **61**, 274, 275).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Krystalle (aus Benzol). F: 142°; die Verseifung mit konz. Salzsäure bei 230° liefert 2.3-Dichlor-naphthalin; bei der Destillation mit PCl_5 entsteht 1.6.7-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **61**, 275).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 268°; wenig löslich in Alkohol (A., W., *Chem. N.* **61**, 275).

7.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 1923) durch Diazotieren und Erwärmen der Diazoverbindung mit CuCl und rauchender Salzsäure (Cleve, *Öf. Sv.* **1893**, 79; *Ch. Z.* **17**, 398). — Krystallmasse. — Bei der Destillation des mit Phosphorsäure versetzten Kaliumsalzes im Dampfstrome entsteht 1.2-Dichlor-naphthalin. Beim Behandeln mit PCl_5 entsteht 1.2.8-Trichlor-naphthalin.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Nädelchen. F: 132°; schwer löslich in kaltem Alkohol (Cleve, *Öf. Sv.* **1893**, 80; *Ch. Z.* **17**, 398).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Schwer lösliche, spröde Nadeln (aus Benzol und Eisessig). F: 138° (Cl., *Öf. Sv.* **1893**, 80; *Ch. Z.* **17**, 398).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 7.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid und wäßr.-alkoh. Ammoniak (Cl., *Öf. Sv.* **1893**, 80; *Ch. Z.* **17**, 398). — Schwer lösliche Schuppen. F: 221°.

4-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3BrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (Laurent, *J.* **1849**, 441; *A.* **72**, 298) oder Chlorsulfonsäure (Armstrong, Williamson, *Chem. N.* **54**, 256) auf α-Brom-naphthalin. — Nadeln. F: 138—139°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Darmstaedter, Wichelhaus, *A.* **152**, 303). — Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Phthalsäure oxydiert (Meldola, *B.* **12**, 1964). Wird durch Natriumamalgam in alkal. Lösung zum Teil zu Naphthalin reduziert (Me.). Liefert mit Chlor ($K_2Cr_2O_7$ + HCl) 4-Chlor-1-brom-naphthalin, mit Brom 1.4-Dibrom-naphthalin (A., Wil.). Durch Behandlung des Kaliumsalzes mit PCl_5 läßt sich 1.4-Dichlor-naphthalin (Jolin, *Bl.* [2] **28**, 516) erhalten, analog mit PBr_5 1.4-Dibrom-naphthalin (J., *Öf. Sv.* **1877**, No. 7, S. 33; *Bl.* [2] **28**, 516). 4-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) liefert beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak auf 200—210° Naphthionsäure (Syst. No. 1923) (Oehler, D. R. P. 72336; *Frdl.* **3**, 435), beim Erhitzen mit Natronlauge unter Druck bei gleicher Temperatur Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1556) (Oe., D. R. P. 77446; *Frdl.* **4**, 521). Gibt beim Schmelzen mit Kali kein Bromnaphthol (Me.). — Salze: Otto, *A.* **147**, 184. Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. — Kaliumsalz. Blättchen. — $Ca(C_{10}H_6O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_6O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb(C_{10}H_6O_3BrS)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem und in Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClBrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Alkalisalz der 4-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch PCl_5 (Otto, *A.* **147**, 185; Jolin, *Öf. Sv.* **1877**, No. 7, S. 32; *Bl.* [2] **28**, 516). — Prismen (aus Benzol). F: 86—87° (J.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (O.). — Natriumamalgam bewirkt in Benzollösung Reduktion zu (nicht näher beschriebener) Bromnaphthalinsulfinsäure (O.). Wird durch alkoh. Kali verseift (O.).

Bromid $C_{10}H_6O_2Br_2S = C_{10}H_6Br \cdot SO_2Br$. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 4-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit 1 Mol.-Gew. PBr_5 (Jolin, *Öf. Sv.* **1877**, No. 7, S. 29; *Bl.* [2] **28**, 516). — Rhomben (aus Äther oder Benzol). F: 114,5°. — Liefert mit PBr_5 1.4-Dibrom-naphthalin.

Amid $C_{10}H_8O_2NBrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (Otto, *A.* **147**, 186) oder Bromid durch Ammoniak (Jolin, *Öf. Sv.* **1877**, No. 7, S. 32; *Bl.* [2] **28**, 516). — Blättchen (aus Wasser). F: 190° (J.), 195° (O.). Schwer löslich in heißem Wasser, viel leichter in heißem Alkohol (O.).

5-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3BrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_3H$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfonsäure in Wasser und 1 Mol.-Gew. Brom, neben anderen Produkten (JOLIN, *Öf. Sv.* **1877**, No. 7, S. 35; *Bl.* [2] **28**, 516; vgl. DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* **152**, 303). Durch Einw. von HBr auf diazotierte Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) (CLEVE, *Bl.* [2] **26**, 540). — *Darst.* Man trägt die trockne, aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) erhaltene Diazoverbindung in eine warme Lösung von CuBr in Bromwasserstoffsäure (D: 1,8) ein, läßt stehen, führt die auskrystallisierte Säure in das Kaliumsalz über, setzt dieses mit PCl_5 um und zersetzt das erhaltene Chlorid bei 150° mit Wasser (MAUZELIUS, *Öf. Sv.* **1889**, 561). — Schuppen mit 2 H_2O; F: 126—127° (M., *Öf. Sv.* **1889**, 561). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther (D., W.). — Das Kaliumsalz liefert mit überschüssigem PBr_5 1.5-Dibrom-naphthalin (J.). — $NaC_{10}H_6O_3BrS$ (bei 100°). Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (M., *Öf. Sv.* **1889**, 562). — $KC_{10}H_6O_3BrS$. Spieße. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (D., W.); schwer löslich in kaltem Wasser (M., *B.* **20**, 3405). — $AgC_{10}H_6O_3BrS$. Hellgelbe Schuppen. Ziemlich schwer löslich (M., *B.* **20**, 3405). — $Ca(C_{10}H_6O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Blätter. Löst sich bei 14° in 183 Tln. und bei Siedehitze in 40 Tln. Wasser (M., *Öf. Sv.* **1889**, 562). — $Ba(C_{10}H_6O_3BrS)_2 + H_2O$ (M., *B.* **20**, 3405). Undeutliche Krystalle. Löst sich bei 17° in 200 Tln. und bei Siedehitze in 50 Tln. Wasser (M., *Öf. Sv.* **1889**, 562). — $Pb(C_{10}H_6O_3BrS)_2 + 3H_2O$. Schwer lösliche Blätter (M., *Öf. Sv.* **1889**, 562).

Methylester $C_{11}H_9O_3BrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Methyljodid (MAUZELIUS, *Öf. Sv.* **1889**, 563). — Flache Nadeln (aus Alkohol). F: 77°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3BrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (MAUZELIUS, *B.* **20**, 3407). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 263; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 401). F: 51°; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (M.).

Propylester $C_{13}H_{13}O_3BrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Propyljodid (M., *Öf. Sv.* **1889**, 563). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 263; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 401). F: 57—57,5°; leicht löslich in Chloroform und warmem Alkohol (M.).

Isopropylester $C_{13}H_{13}O_3BrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_3 \cdot CH(CH_3)_2$. Tafeln (aus Isopropylalkohol). Monoklin prismatisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 264; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 401). F: 74° (M., *Öf. Sv.* **1889**, 565).

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClBrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Verreiben des Kaliumsalzes der 5-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit PCl_5 (MAUZELIUS, *B.* **20**, 3405). — Prismen (aus Benzol oder Äther) (JOLIN, *Bl.* [2] **28**, 517). Trikline würfelförmige Krystalle (BÄCKSTRÖM, *B.* **20**, 3406; *Z. Kr.* **24**, 262). F: 95° (M., *Öf. Sv.* **1889**, 565). Leicht löslich in $CHCl_3$ (M., *B.* **20**, 3405). — Mit PCl_5 entsteht 5-Chlor-1-brom-naphthalin (CLEVE, *Bl.* [2] **26**, 540).

Bromid $C_{10}H_6O_2Br_2S = C_{10}H_6Br \cdot SO_2Br$. Würfelförmige Krystalle (aus siedendem Eisessig). F: 116—117°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, warmem Eisessig, schwer in Äther, Petroläther (M., *Öf. Sv.* **1889**, 565).

Amid $C_{10}H_8O_2NBrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid und Ammoniak (MAUZELIUS, *B.* **20**, 3406). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233°.

6-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3BrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) durch Austausch von NH_2 gegen Br (SINDALL, *Chem. N.* **60**, 58; FORSLING, *Öf. Sv.* **1891**, 394). — $KC_{10}H_6O_3BrS + H_2O$. Breite Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClBrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Petroläther). F: 77° (SI., *Chem. N.* **60**, 58). — Liefert bei der Destillation mit PCl_5 1.6-Dichlor-naphthalin (SI.).

Bromid $C_{10}H_6O_2Br_2S = C_{10}H_6Br \cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 6-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) und PBr_5 (FORSLING, *Öf. Sv.* **1891**, 394). — Prismen (aus Eisessig). F: 104°. — Bei der Destillation mit PBr_5 entstehen 1.6-Dibrom-naphthalin und ein bei 88° schmelzendes 1.6.x-Tribrom-naphthalin.

Amid $C_{10}H_8O_2NBrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 217° (SINDALL, *Chem. N.* **60**, 58).

7-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3BrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_3H$. *B.* Aus β-Brom-naphthalin und Chlorsulfonsäure in CS_2, neben 6-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2) (SINDALL, *Chem. N.* **60**, 58; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **60**, 58). Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) durch Austausch von NH_2 gegen Br nach SANDMEYER (FORSLING, *B.* **22**, 619, 1402). — $KC_{10}H_6O_3BrS + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet) (F.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClBrS = C_{10}H_6Br\cdot SO_2Cl$. F: 147° (SINDALL, *Chem. N.* **60**, 58). — Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 1.7-Dichlor-naphthalin (S.).

Bromid $C_{10}H_6O_2Br_2S = C_{10}H_6Br\cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 7-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) und PBr_5 (FORSLING, *B.* **22**, 619, 1402). — Nadeln (aus Chloroform). F: 151°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. — Liefert bei der Destillation mit PBr_5 1.7-Dibrom-naphthalin.

Amid $C_{10}H_8O_2NBrS = C_{10}H_6Br\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 209° (SINDALL, *Chem. N.* **60**, 58).

5-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3IS = C_{10}H_6I\cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) in erwärmte 40%ige Jodwasserstoffsäure (MAUZELIUS, *B.* **22**, 2820; *Öf. Sv.* **1889**, 566). — Tafeln mit 2 H_2O. F: 129°. Leicht löslich in Wasser. — $NH_4C_{10}H_6O_3IS$. — $NaC_{10}H_6O_3IS + H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — $KC_{10}H_6O_3IS + H_2O$. Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu(C_{10}H_6O_3IS)_2 + 4 H_2O$. Grünlich-weiße Nädelchen. Schwer löslich. — $AgC_{10}H_6O_3IS$. Blätter. Löst sich in 150 Tln. kalten Wassers. — $Ca(C_{10}H_6O_3IS)_2 + 2 H_2O$. Schuppen. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_6O_3IS)_2 + H_2O$. Schuppen. Löst sich in 430 Tln. kalten und 100 Tln. siedenden Wassers. — $Zn(C_{10}H_6O_3IS)_2 + 6 H_2O$. Schuppen. Ziemlich schwer löslich. — $Pb(C_{10}H_6O_3IS)_2 + 4 H_2O$. Schwer löslich. Verliert an der Luft schnell 2 H_2O. — $Mn(C_{10}H_6O_3IS)_2 + 4 H_2O$. Krystallinisch. Schwer löslich.

Methylester $C_{11}H_9O_3IS = C_{10}H_6I\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Methyljodid (MAUZELIUS, *B.* **22**, 2821; *Öf. Sv.* **1889**, 570). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 265; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 402). F: 59—60°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Chloroform (M.).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3IS = C_{10}H_6I\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Äthyljodid bei 100° (M., *B.* **22**, 2822; *Öf. Sv.* **1889**, 571). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 265; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 402). F: 75°; leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol (M.).

Propylester $C_{13}H_{13}O_3IS = C_{10}H_6I\cdot SO_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Tafeln (aus Propylalkohol). Rhombisch bipyramidal (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 265; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 402). — F: 67°; leicht löslich in Chloroform, Äther, warmem Alkohol (M., *B.* **22**, 2822; *Öf. Sv.* **1889**, 571).

Isopropylester $C_{13}H_{13}O_3IS = C_{10}H_6I\cdot SO_3\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Isopropyljodid (M., *B.* **22**, 2822; *Öf. Sv.* **1889**, 572). — Tafeln und Prismen (aus Isopropylalkohol). Monoklin prismatisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 266; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 403). F: 90° (M.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClIS = C_{10}H_6I\cdot SO_2Cl$. Würfelähnliche trikline Krystalle (aus $CHCl_3$) (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 264). F: 114°; leicht löslich in $CHCl_3$, heißem Eisessig und in Benzol, schwer in Ligroin (MAUZELIUS, *B.* **22**, 2822; *Öf. Sv.* **1889**, 573).

Bromid $C_{10}H_6O_2BrIS = C_{10}H_6I\cdot SO_2Br$. Prismen (aus Benzol). F: 153°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, warmem Eisessig, sehr wenig in Petroläther (M., *B.* **22**, 2822; *Öf. Sv.* **1889**, 574).

Amid $C_{10}H_8O_2NIS = C_{10}H_6I\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Bromids mit alkoh. Ammoniak (M., *B.* **22**, 2823; *Öf. Sv.* **1889**, 574). — Schuppen (aus Alkohol). F: 239°. Sehr wenig löslich.

6-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3IS = C_{10}H_6I\cdot SO_3H$. *B.* In geringen Mengen beim Sulfurieren von β-Jod-naphthalin mit Chlorsulfonsäure in CS_2, neben viel 7-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(1) (HOULDING, *B.* **24** Ref., 706; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **60**, 58). Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (A., W.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClIS = C_{10}H_6I\cdot SO_2Cl$. F: 92,5° (A., W.).

Amid $C_{10}H_8O_2NIS = C_{10}H_6I\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 213° (A., W.).

7-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3IS = C_{10}H_6I\cdot SO_3H$. *B.* Aus β-Jod-naphthalin und Chlorsulfonsäure in CS_2 als Hauptprodukt (HOULDING, *Chem. N.* **59**, 226; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **60**, 58). Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **60**, 58). — Beim Erhitzen auf 150° tritt Umlagerung zu 6-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(2) ein (A., W.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClIS = C_{10}H_6I\cdot SO_2Cl$. F: 164—165° (A., W.).

Amid $C_{10}H_8O_2NIS = C_{10}H_6I\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 240° (A., W.).

4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_5NS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Neben 5- und 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) beim Eintragen von 1000 Tln. des Natriumsalzes der α-Naphthalinsulfonsäure in ein Gemisch aus 750 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) und 500 Tln. Salpetersäure (D: 1,5); man verdünnt das Reaktionsprodukt mit Wasser, neutralisiert mit Kreide und filtriert heiß. Beim Erkalten setzen sich große Mengen des Calciumsalzes der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) ab, die aus der Mutterlauge nach dem Eindampfen erhaltenen Calciumsalze werden umkrystallisiert und mit Schwefelsäure zersetzt; die Lösung wird zur Krystallisation eingedampft. Es scheidet sich 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) aus. Die abfiltrierte Mutterlauge wird mit K_2CO_3 neutralisiert; sie liefert beim Eindampfen mehrere Fraktionen von Kalisalzen, deren erste mit PCl_5 das fast reine Chlorid der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1), deren folgende aber Mischungen geben, woraus durch Krystallisation aus Benzol und Ligroin das Chlorid der 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) zu erhalten ist; es läßt sich durch Kochen mit Barytwasser verseifen. Zur Gewinnung der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) wird die Mutterlauge der Calciumsalze mit K_2CO_3 gefällt, eingeengt und vom ausgeschiedenen Salpeter getrennt. Nach dem Versetzen mit $BaCl_2$, Filtrieren und Eindampfen scheidet sich das Kaliumsalz der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) ab (CLEVE, *B.* **23**, 958). — Krystallinisch. Leicht löslich. — Das Kaliumsalz gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923). — $NaC_{10}H_6O_5NS + H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $KC_{10}H_6O_5NS$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $AgC_{10}H_6O_5NS$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich. — $Ca(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 2H_2O$. Blättchen. 1 Tl. löst sich bei 17° in 37 Tln. und bei 100° in 16 Tln. Wasser. — $Ba(C_{10}H_6O_5NS)_2 + H_2O$. Nadeln. Löslich in 66 Tln. kalten und in 33 Tln. kochenden Wassers. — $Pb(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 6H_2O$. Leicht lösliche Warzen.

Methylester $C_{11}H_9O_5NS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 117°; schwer löslich in Alkohol (CLEVE, *B.* **23**, 960).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_5NS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Äthyljodid (CLEVE, *B.* **23**, 960). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 257; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 405). F: 93° (C.).

Chlorid $C_{10}H_6O_4NClS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und PCl_5 (CLEVE, *B.* **23**, 959, 960). — Prismen (aus $CHCl_3$). F: 99°. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig Bis-[4-nitro-naphthyl-(1)]-disulfid (Bd. VI, S. 626).

Amid $C_{10}H_8O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Chlorids (s. o.) mit alkoh. Ammoniak (CLEVE, *B.* **23**, 960). — Oktaeder oder Schuppen. F: 188°. — Gibt beim Kochen mit Eisessig, Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Amid der Naphthionsäure (Syst. No. 1923).

5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_5NS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von α-Nitro-naphthalin mit rauchender Schwefelsäure (GERHARDT, Traité de chimie organique, Bd. III [Paris 1854], S. 457; LAURENT, *A.* **72**, 298; ERDMANN, *A.* **247**, 311), gewöhnlicher Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure (ARMSTRONG, WILLIAMSON, *Chem. N.* **54**, 256). Durch Nitrierung von α-Naphthalinsulfonsäure (GERHARDT, Traité de chimie organique, Bd. III [Paris 1854], S. 458; *A.* **72**, 298; CLEVE, *Öf. Sv.* **1875**, No. 9, S. 14, 30; *B.* **10**, 1722; *Bl.* [2] **24**, 507), neben 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (CLE., *B.* **23**, 958; ER., *A.* **247**, 312; ER., SÜVERN, *A.* **275**, 231). Das Chlorid entsteht neben dem Chlorid der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) beim allmählichen Eintragen von 200 g fein verriebenem α-Naphthalinsulfochlorid in 600 ccm auf —5° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,475); man gießt nach 1 Stde. auf gestoßenes Eis, verreibt die gefällten Chloride mit Sodalösung und kocht sie nach dem Trocknen mit CS_2 aus, wobei das 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid ungelöst bleibt, das Chlorid der 5-Nitrosäure wird mit der 3-fachen Menge Wasser bei 130° verseift (ER., SÜ., *A.* **275**, 235, 246). — Prismen (aus Wasser) mit $4H_2O$ (CLEVE, *B.* **10**, 1722; ER., SÜ., *A.* **275**, 246). Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$ und wird bei 100—110° wasserfrei (CLE., *Bl.* [2] **24**, 508). Schmeckt sehr bitter; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer in Äther; wenig löslich in verd. Schwefelsäure (CLE., *Bl.* [2] **24**, 507). — Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam sofort in Schwefelsäure und α-Naphthylamin (CLAUS, *B.* **10**, 1304). Läßt sich durch Kochen mit Schwefelammonium zu Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) reduzieren (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* **7**, 1367; CLE., *Öf. Sv.* **1875**, No. 9, S. 24; *B.* **10**, 1722; *Bl.* [2] **24**, 511; vgl. LAURENT, *J.* **1850**, 508). Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (ALÉN, *Öf. Sv.* **1885**, No. 5, S. 15; *Bl.* [2] **45**, 184) sowie beim Behandeln mit Traubenzucker und Natronlauge in wäßr. Lösung oder mit Phenylhydrazin und Natronlauge in alkoh. Lösung zur entsprechenden Azoxy-naphthalindisulfonsäure (Syst. No. 2215) reduziert (WACKER, *A.* **321**, 66). Das Kaliumsalz liefert bei der Destillation mi $K_2Cr_2O_7$ und Salzsäure 5-Chlor-1-nitro-naphthalin, neben einem Dichlor-nitro-naphthalin vom Schmelzpunkt 85° (ARMSTRONG, WILLIAMSON, *Chem. N.* **54**,

256). 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen schwefelhaltigen braunen Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 97541; C. **1898** II, 688). — $NH_4C_{10}H_6O_5NS + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser; verliert das Wasser über Schwefelsäure (CLE., *Bl.* [2] **24**, 508). — $NaC_{10}H_6O_5NS + ^1/_2H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (CLE.). — $KC_{10}H_6O_5NS$. *B.* Bei der Neutralisation einer heißen konz. Lösung der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit einer konz. Lösung von Kaliumcarbonat (ER., SÜ., *A.* **275**, 246). Blättchen. — $KC_{10}H_6O_5NS + 1\,H_2O$. Krystallisiert beim Stehen einer nicht zu konz. Lösung in Tafeln (ER., SÜ.). 1 Tl. löst sich bei 17° in 25 Tln. Wasser; 100 Tle. siedender Alkohol lösen 0,16 Tle., 100 Tle. siedender Methylalkohol lösen 1,14 Tle. (ER., SÜ.). — $Cu(C_{10}H_6O_5NS)_2+4H_2O$. Prismen. Bleibt über Schwefelsäure unverändert (CLE.). — $AgC_{10}H_6O_5NS$. Citronengelbe lichtbeständige Krystalle (CLE., *Öf. Sv.* **1875** No. 9, S. 18; *Bl.* [2] **24**, 509). Monoklin prismatisch (TOPSÖE; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 404). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (CLE.). — $Mg(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 6H_2O$. Tafeln (CLE.). — $Ca(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). 100 ccm Wasser lösen bei 16° 0,34 g und bei 100° 7,5 g. 1000 Tle. kochenden absol. Alkohols lösen 1,16 Tle. (ER., SÜ.). — $Ba(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (CLE.). — $Zn(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 6H_2O$. Verliert über Schwefelsäure oder bei 100° $4H_2O$, den Rest bei 200° (CLE.). — $La(C_{10}H_6O_5NS)_3 + 6H_2O$. Prismen. 100 g Wasser von 15° lösen 0,55 g wasserfreies Salz (HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 100). — $Pr(C_{10}H_6O_5NS)_3 + 6H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser von 15° lösen 0,47 g wasserfreies Salz (H., *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 100). — $Pb(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 3H_2O$. Blättchen (CLE.). — $Mn(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 2H_2O$. Tafeln. Bleibt über Schwefelsäure und bei 100° unverändert (CLE.).

Methylester $C_{11}H_9O_5NS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Natriummethylat (ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 248). — Prismen (aus Chloroform). F: 117,5°.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_5NS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Äthyljodid auf dem Wasserbade (CLEVE, *Öf. Sv.* **1875**, No. 9, S. 22, 31; *Bl.* [2] **24**, 510). Aus dem Chlorid der genannten Säure (s. u.) und Natriumäthylat (ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 248). — Nadeln (aus Chloroform-Petroläther). F: 101° bezw. 102° (CL.). Sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und Äther (CL.).

Chlorid $C_{10}H_6O_4NClS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf das Kaliumsalz der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1875**, No. 9, S. 23; *Bl.* [2] **24**, 510). Eine weitere Bildung s. im Artikel 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1). — Nadeln (aus heißem Eisessig oder Äther). F: 113° (CL., *Bl.* [2] **24**, 510). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht in $CHCl_3$ und Benzol (ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 248). — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig Bis-[5-nitro-naphthyl-(1)]-disulfid (Bd. VI, S. 626) (CL., *B.* **20**, 1535; vgl. *B.* **21**, 1100).

Amid $C_{10}H_8O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid bei der Behandlung mit Ammoniak (CLEVE, *Öf. Sv.* **1875**, No. 9, S. 23; *Bl.* [2] **24**, 511; ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 248). — Gelbliche flache Prismen (aus Alkohol). F: 225° (CL.), 229° (ER., S.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in kochendem Alkohol (CL.). — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor zu Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)-amid (Syst. No. 1923) und Bis-[5-amino-naphthyl-(1)]-disulfid (Syst. No. 1858) reduziert (EKBOM, *B.* **23**, 1119).

8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_5NS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Nitrieren von α-Naphthalinsulfonsäure neben 4-Nitro- und 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (CLEVE, *B.* **23**, 958; ERDMANN, *A.* **247**, 312; E., SÜVERN, *A.* **275**, 231). Die reine Säure erhält man beim Erhitzen des entsprechenden Methylesters (s. u.) mit der 3-fachen Menge Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° (das Chlorid gibt beim Verseifen kein reines Produkt) (E., S., *A.* **275**, 238, 245). — Nadeln mit $3H_2O$ (E., S.). Verwittert an der Luft; schmilzt gegen 98° im Krystallwasser, verliert bei 100° $1^1/_2H_2O$, wird dann wieder fest und zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 115° (E., S.). Im Vakuum über Schwefelsäure verliert das Trihydrat $2^1/_2H_2O$ (E., S.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Äther (E., S.). Schmeckt bitter (E., S.). — Gibt bei der Reduktion Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 1923) (E., S.). Das Kaliumsalz liefert beim Behandeln mit PCl_5 in Gegenwart von CS_2 das Chlorid der 8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (CLEVE, *B.* **23**, 962). — Salze: E., S. $NH_4C_{10}H_6O_5NS + 2H_2O$. Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $KC_{10}H_6O_5NS + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Kalilauge. — $KC_{10}H_6O_5NS + 2^1/_2H_2O$. Blätter. — $Ca(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 4^1/_2H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ba(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 2^1/_2H_2O$. Krusten. — $Zn(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 9H_2O$. Prismen.

Methylester $C_{11}H_9O_5NS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1,3 g Natrium, gelöst in 25 ccm Methylalkohol, in 13 g des Chlorids der 8-Nitro-

naphthalin-sulfonsäure-(1), vermischt mit 90 ccm absol. Methylalkohol (ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 245). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 124°. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_5NS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester aus dem Chlorid der Säure und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (E., S., *A.* **275**, 245). Aus dem Silbersalz der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Äthyljodid in Alkohol (E., S.). — Prismen (aus Chloroform durch Petroläther), die sich am Licht allmählich braun färben. F: 118°. Unlöslich in Ligroin.

Chlorid $C_{10}H_6O_4NClS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* s. im Artikel 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1). — Prismen (aus 9 Tln. $CHCl_3$). Zersetzt sich bei 161°; schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln beim Erwärmen leicht löslich (E., S., *A.* **275**, 242).

Amid $C_{10}H_8O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Übergießen des fein zerriebenen Chlorids der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit etwa der zehnfachen Menge alkoh. Ammoniak (E., S., *A.* **275**, 243). — Prismen (aus Alkohol), Blättchen (aus Benzol). F: 185°. 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 24° 0,34 Tle. und bei Siedehitze 2,2 Tle., 100 Tle. 50%iger Alkohol lösen bei 20° 0,16 Tle.; leicht löslich in Methylalkohol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig.

7-Chlor-3-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_5NClS = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von diazotierter 6-Nitro-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) in siedende salzsaure Kupferchlorürlösung (JACCHIA, *A.* **323**, 127). — Kanariengelbe Prismen (aus siedendem Wasser) mit 6 H_2O. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure 6-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923). — Silbersalz. Gelbbraune Nadeln. — $Ba(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + 7 H_2O$. Hellgelbe Nadeln.

4-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_5NClS = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von 8-Chlor-1-nitro-naphthalin und 5-Chlor-1-nitro-naphthalin mit sulfurierenden Agenzien, so z. B. beim 12-stdg. Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf ca. 80°, wobei nur das erstere sulfuriert wird, während das letztere unverändert bleibt (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 103980; *C.* **1899** II, 949). — Liefert bei der Reduktion mit $FeSO_4$ und Natronlauge 8-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 187). — Salze: Akt.-Ges. f. Anilinf. Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Sternförmig gruppierte Nadeln. Viel schwerer löslich als das Kaliumsalz. — Zinksalz. Büschelförmig angeordnete Nadeln. Noch leichter löslich als das Kaliumsalz.

Chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot SO_2Cl$. *B.* Neben kleinen Mengen des 4-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorids und einem 4-Chlor-x.x-dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid, beim Eintragen von 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid in gekühlte Salpetersäure (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 186; *Ch. Z.* **17**, 398; vgl. auch ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 18). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 127° (A.; C.). Leicht löslich in Eisessig und Benzol (C.). — Liefert mit PCl_5 1.4.5-Trichlor-naphthalin (C.).

Amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. Flache Nadeln. F: 181°; leicht löslich in siedendem Alkohol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 186; *Ch. Z.* **17**, 398).

6-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_5NClS = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid in abgekühlte Salpetersäure (D: 1,5); man verseift es mit siedendem Barytwasser (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 175; *Ch. Z.* **17**, 398). — Leicht lösliche Nadeln. — Liefert bei der Reduktion mit $FeSO_4$ + Natronlauge 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 177). — $Ba(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + 4 H_2O$. Sehr feine Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_5NClS = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Sulfonsäure und Äthyljodid (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 176; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln. F: 110°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot SO_2Cl$. *B.* s. im Artikel 6-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1). — Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 112°; leicht löslich, außer in Petroläther (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 176; *Ch. Z.* **17**, 398). — Gibt mit PCl_5 1.2.5-Trichlor-naphthalin.

Amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Chlorids (s. o.) mit alkoh.-wäßr. Ammoniak (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 176; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214°.

5-Chlor-6-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$. Das Natriumsalz wird durch Behandlung mit Schwefelammonium und nachfolgenden Zusatz von Salzsäure in das Mononatriumsalz des Bis-[2-nitro-5-sulfo-naphthyl-(1)]-amins $[HO_3S \cdot C_{10}H_5(NO_2)]_2NH$ (Syst. No. 1923) übergeführt (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 322; *Ch. Z.* **17**, 758).

Chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Eintragen von 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid in gekühlte Salpetersäure (D: 1,5) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 331; *Ch. Z.* **17**, 758). — Nadeln (aus Eisessig). F: 118°. — Gibt bei der Destillation mit viel PCl_5 1.2.5-Trichlor-naphthalin.

Amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Mikroskopische Nadeln. F: 220°; schwer löslich in Alkohol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 331; *Ch. Z.* **17**, 758). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoff-Eisessig und Phosphor Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)-amid (Syst. No. 1923).

4-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Wurde einmal neben anderen Produkten in geringer Menge beim Nitrieren von 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid erhalten (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 186, 190; *Ch. Z.* **17**, 398). — Gelbbraune Prismen (aus Eisessig). F: 150°. Weniger löslich als das Chlorid der 4-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1). — Gibt mit PCl_5 1.4.5-Trichlor-naphthalin.

4-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Gelbliche Nadeln. F: 233°; sehr schwer löslich in Alkohol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 190; *Ch. Z.* **17**, 398).

5-Chlor-4 oder 8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Wurde einmal neben 5-Chlor-6-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid bei der Einw. gekühlter Salpetersäure (D: 1,5) auf 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid erhalten (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 331, 334; *Ch. Z.* **17**, 758). — Prismen (aus Eisessig oder Benzol). F: 134°. — Gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.4.5-Trichlor-naphthalin.

7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Eintragen von 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid in abgekühlte rauchende Salpetersäure; man verseift mit Baryt (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 77; *Ch. Z.* **17**, 398). — $Ba(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + 4H_2O$. Nädelchen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Äthyljodid (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 78; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln. F: 181°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol.

Chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im Artikel 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1). — Nadeln. F: 190°; sehr wenig löslich in Eisessig, Benzol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 78; *Ch. Z.* **17**, 398). — Gibt beim Einleiten von Jodwasserstoff in die heiße essigsaure Lösung Bis-[7-chlor-8-nitro-naphthyl-(1)]-disulfid (Bd. VI, S. 626) (C., *Öf. Sv.* **1893**, 78).

Amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nädelchen. F: 226°; ziemlich schwer löslich in Alkohol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 78; *Ch. Z.* **17**, 398).

5.7-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_7N_2S = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot SO_3H$ (?). *B.* Durch Erhitzen von Naphthsultam (Formel I) (Syst. No. 4197), Isonaphthsultam (Formel II) (Syst. No. 4197) oder Naphthsultam-disulfonsäure (Formel III) (Syst. No. 4333) mit über-

I. HN—SO_2 II. N=SO_2H III. HN—SO_2, $HO_3S \cdot$, SO_3H

schüssiger rauchender Salpetersäure und Neutralisation der abgekühlten Lösung mit konz. Kalilauge (DANNERTH, *Am. Soc.* **29**, 1327). — Nadeln (aus Wasser). Explodiert bei ca. 300°. — Natriumsalz. Krystalle.

x.x-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_{10}H_5O_6N_2ClS = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2Cl$. *B.* Wurde einmal in geringer Menge beim Nitrieren von α-Naphthalinsulfochlorid mit abgekühlter Salpetersäure (D: 1,475) neben den Chloriden der 5-Nitro- und der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) erhalten (ERDMANN, *A.* **275**, 235, 249). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). Zersetzt sich bei 117°, ohne zu schmelzen.

4 - Chlor - x.x - dinitro - naphthalin - sulfonsäure - (1) - chlorid $C_{10}H_4O_6N_2Cl_2S = (O_2N)_2C_{10}H_4Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (Arnell, Dissert. [Upsala 1889], S. 18) oder Salpeterschwefelsäure (Cleve, *Öf. Sv.* **1893**, 186; *Ch. Z.* **17**, 398) auf 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid. — Nadeln (aus Eisessig). F: 184° (A.; C.).

4-Azido-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3N_3S = N_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Das Phenylhydrazinsalz (Syst. No. 1947) entsteht aus diazotierter Naphthionsäure und wäßr. Phenylhydrazin; man führt das Phenylhydrazinsalz in das Bariumsalz über und zerlegt dieses mit Schwefelsäure (Griess, *B.* **20**, 1530). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr starke Säure. — $Ba(C_{10}H_6O_3N_3S)_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

α-Naphthalinthiosulfonsäure und ihre Derivate.

Naphthalin-thiosulfonsäure-(1), α-Naphthalinthiosulfonsäure $C_{10}H_8O_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot SH$. *B.* Durch Einw. von Alkalisulfiden oder -hydrosulfiden auf α-Naphthalinsulfochlorid (Wahlstedt, *Acta Universitatis Lundensis* **16** [1879/80], 2. Abt., Abhandl. II, S. 31; *Öf. Sv.* **1880**, No. 9, S. 63; Troeger, Grothe, *J. pr.* [2] **56**, 471; Tr., Linde, *Ar.* **239**, 124). — Bildet mit Alkaloiden und organischen Basen Salze (Tr., Li., *Ar.* **239**, 125). — Das Kaliumsalz liefert in Tetrachlorkohlenstoff mit S_2Cl_2 Di-α-naphthalinsulfonyl-tetrasulfid (s. u.), mit SCl_2 Di-α-naphthalinsulfonyl-trisulfid (s. u.) (Tr., Hornung, *J. pr.* [2] **60**, 129, 132). Bei der Einw. von α-Chlor-acetessigsäure-äthylester auf das Kaliumsalz in alkoh. Lösung in der Wärme entsteht [α-Carbäthoxy-acetonyl]-α-naphthyl-disulfoxyd (Bd. VI, S. 625)[1]) (Tr., Ewers, *Ar.* **238**, 316). — $KC_{10}H_7O_2S_2 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Wahlstedt). — α-Naphthalinthiosulfonsaures Guanidin $CH_5N_3 + C_{10}H_8O_2S_2$. Nadeln (Tr., Li., *Ar.* **239**, 137).

α - Naphthalinthiosulfonsäure - α - naphthylester $C_{20}H_{14}O_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_{10}H_7$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 625 aufgeführte α.α-Dinaphthyldisulfoxyd diese Konstitution[1]).

α - Naphthalinthiosulfonsäure - [α - carbäthoxy - acetonyl] - ester („α-Naphthylthiosulfonacetessigester") $C_{16}H_{16}O_5S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 625 aufgeführte [α-Carbäthoxy-acetonyl]-α-naphthyldisulfoxyd diese Konstitution[1]).

Di-α-naphthalinsulfonyl-sulfid $C_{20}H_{14}O_4S_3 = (C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2S$. *B.* Aus α-naphthalinsulfinsaurem Kalium und SCl_2 (Troeger, Hornung, *J. pr.* [2] **60**, 126). — Spitzpyramidale Krystalle (aus Eisessig). F: 179—180°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

Di-α-naphthalinsulfonyl-trisulfid $C_{20}H_{14}O_4S_5 = (C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2S_3$. *B.* Aus α-naphthalinsulfinsaurem Natrium und S_2Cl_2 in CCl_4 oder aus α-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium (s. o.) und SCl_2 in CCl_4 (Tr., Ho., *J. pr.* [2] **60**, 121, 132). — Weißes krystallinisches Pulver (aus Eisessig). Schmilzt unter Verkohlung bei 167—168°. Löslich in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther.

Di - α - naphthalinsulfonyl - tetrasulfid $C_{20}H_{14}O_4S_6 = (C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2S_4$. *B.* Aus α-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium (s. o.) und S_2Cl_2 in CCl_4 (Tr., Ho., *J. pr.* [2] **60**, 129). — Krystalle (aus Eisessig). F: 148°. In den gewöhnlichen Mitteln löslich. Wird durch längeres Erhitzen mit Eisessig gespalten.

2. ***Naphthalin-sulfonsäure-(2), β-Naphthalinsulfonsäure*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben α-Naphthalinsulfonsäure bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Naphthalin (Faraday, *Ann. d. Physik* **7**, 104; Berzelius, *Ann. d. Physik* **44**, 377; *A.* **28**, 9; vgl. Liebig, Wöhler, *Ann. d. Physik* **24**, 169); β-Naphthalinsulfonsäure bildet sich vorwiegend, wenn man Naphthalin mit etwa der gleichmolekularen Menge konz. oder 100%iger Schwefelsäure auf 150—160° erhitzt (Merz, Weith, *B.* **3**, 196; Euwes, *R.* **28**, 303, 316) oder wenn man 100 Tle. Naphthalin mit 120 Tln. Polysulfat $NaH_3(SO_4)_2$ [durch Erhitzen molekularer Mengen von Disulfat mit wäßr. Schwefelsäure erhalten] auf 180° erhitzt (Lamberts, D. R. P. 113784; *C.* **1900** II, 883). α- und β-Naphthalinsulfonsäure entstehen

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

auch, wenn man Naphthalin mit der äquimolekularen Menge Chlorsulfonsäure zuerst in Schwefelkohlenstoff, dann nach dessen Entfernung bei 100° behandelt (ARMSTRONG, *Soc.* **24**, 176; *J.* **1871**, 661; *B.* **4**, 357). Trennung von α- und β-Naphthalinsulfonsäure s. bei α-Naphthalinsulfonsäure, S. 155. Kocht man β-Naphthalinsulfinsäure mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser, so zersetzt sie sich unter Bildung von β-Naphthalinsulfonsäure und β.β-Dinaphthyldisulfoxyd[1]) (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 96). — Technische Darstellung: G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, Bd. I [Braunschweig 1926], S. 343. Darstellung ganz reiner β-Naphthalinsulfonsäure: WITT, *B.* **48** [1915], 750.

Krystalle mit $1 H_2O$ (EU.). An der Luft nicht zerfließlich (MERZ, *Z.* **1868**, 398). F: 124° (EU.), 124—125° (KRAFFT, ROOS, *B.* **26**, 2824). Ist nach 8-stdg. Erhitzen auf 90° unter 20 mm Druck noch nicht ganz wasserfrei (EU.). Löslich in 500 Tln. siedendem Benzol (WEGSCHEIDER, LUX, *M.* **30**, 413). Leitfähigkeit der Säure und ihrer Salze: WEGSCHEIDER, LUX, *M.* **30**, 413, 416, 431. β-Naphthalinsulfonsäure wirkt fällend auf Proteine (E. FISCHER, *C.* **1911** II, 994).

Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler oder schwefelsaurer Lösung (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **202**, 215) oder beim Erhitzen mit überschüssiger Alkalilauge, Kupferoxyd und Natriumchlorat auf 260—270° unter Druck (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 140999; *C.* **1903** I, 1106) Phthalsäure. Auch beim Behandeln des Calciumsalzes mit CrO_3 und Essigsäureanhydrid wird Phthalsäure gebildet (BEI., KU.). Bei der Einw. von Chlor auf die wäßr. Lösung der Salze der β-Naphthalinsulfonsäure entstehen neben anderen Produkten 5-Chlor- und 8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (RUDOLPH, D. R. P. 101349; *C.* **1899** I, 960). Beim Behandeln von β-Naphthalinsulfonsäure mit 1 Mol.-Gew. Brom entsteht als Hauptprodukt 5.8-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(2) (JOLIN, *Öf. Sv.* **1877**, No. 7, S. 37; *Bl.* [2] **28**, 517). DARMSTAEDTER, WICHELHAUS (*A.* **152**, 305) erhielten beim Eintragen von Brom in eine Lösung von β-Naphthalinsulfonsäure eine Monobrom-β-naphthalinsulfonsäure vom Schmelzpunkt 62°. β-Naphthalinsulfonsäure liefert bei der Nitrierung 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 47; *Bl.* [2] **26**, 444), 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (CL., *Öf. Sv.* **1878**, No. 2, S. 31; *Bl.* [2] **29**, 414) und wenig 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (CL., *Öf. Sv.* **1886**, 207; **1888**, 283; *B.* **19**, 2179; **21**, 3271; vgl. dazu ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 95; ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 252). Trägt man 1 Mol.-Gew. des Natriumsalzes in 1150 g Schwefelsäure von 66° Bé bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur ein, kühlt auf 0° ab, gibt Salpeterschwefelsäure, enthaltend 70 g Salpetersäure, bei 0—10° hinzu und trägt nach einigen Stunden bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur eine weitere Menge Salpeterschwefelsäure, 60 g Salpetersäure enthaltend, in das Reaktionsgemisch ein, so erhält man 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (CASSELLA & Co., D. R. P. 67017; *Frdl.* **3**, 456). Geht beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (EWER & PICK, D. R. P. 45229; *Frdl.* **2**, 244) oder mit Chlorsulfonsäure (ARM., WYNNE, *Chem. N.* **54**, 255; **59**, 60) auf dem Wasserbade in Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) über (EW. & P.; ARM., WY.). Beim Sulfurieren mit konz. Schwefelsäure bei 160—180° wird Naphthalin-disulfonsäure-(2.6), Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (BAUM, D. R. P. 61730; *Frdl.* **3**, 419) und Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (FRIEDLÄNDER, *Ch. Z.* **16**, 1800; *Frdl.* **3**, 420) gebildet. β-Naphthalinsulfonsäure spaltet beim Behandeln mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung, wie auch beim Erwärmen mit Wasser oder verd. Mineralsäuren die Sulfogruppe weniger leicht ab als α-Naphthalinsulfonsäure (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3031; vgl. MERZ, *Z.* **1868**, 399). Geschwindigkeit der Hydrolyse der β-Naphthalinsulfonsäure durch Mineralsäure: CRAFTS, *Bl.* [4] **1**, 923. Beim Verschmelzen von β-naphthalinsulfonsauren Salzen mit Ätzalkalien entsteht β-Naphthol (SCHAEFFER, *A.* **152**, 280, 282; MAIKOPAR, Ж. **1**, 123; *Z.* **1869**, 215; WALLACH, WICHELHAUS, *B.* **3**, 846 Anm. 2). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit KSH in eisernen Gefäßen unter Druck wird β-Naphthol, Thio-β-naphthol (Bd. VI, S. 657), Naphthalin und β.β-Dinaphthyldisulfid (Bd. VI, S. 663) gebildet (SCHWALBE, *B.* **39**, 3103). Setzt man β-naphthalinsulfonsaures Natrium mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 bei gewöhnlicher Temp. um und destilliert nach Zusatz eines weiteren Mol.-Gew. PCl_5, so erhält man β-Chlor-naphthalin (RYMARENKO, Ж. **8**, 141; *B.* **9**, 666). Beim Erhitzen von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Natriumamid auf 200° entsteht β-Naphthylamin (SACHS, *B.* **39**, 3014). Durch Erhitzen von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Dimethylsulfat und etwas Benzol auf 150—160° wird β-Naphthalinsulfonsäure-methylester gebildet (ULLMANN, *A.* **327**, 117). Durch Erhitzen der wasserfreien Säure mit 2 Mol.-Gew. Äthylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150° erhält man infolge Einw. von überschüssigem Alkohol auf den primär gebildeten Äthylester in der Wärme Diäthyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, während die freie β-Naphthalinsulfonsäure zurückgebildet wird (KRAFFT, ROOS, *B.* **26**, 2825). Anwendung der β-Naphthalinsulfonsäure als Kondensationsmittel zur Darstellung von einfachen und gemischten Äthern und sowie von Säureestern: KR., *B.* **26**, 2829; KR., ROOS, D. R. P. 69115, 76574; *Frdl.* **3**, 10; **4**, 17. Beim Erhitzen mit Benzol und P_2O_5 auf 180—200° entsteht Phenyl-β-naphthyl-sulfon (Bd. VI, S. 658) (MICHAEL, ADAIR, *B.* **10**, 586). β-Naphthalinsulfonsaures Alkali liefert bei der Destillation

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

mit KCN (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* **1870**, 396; *B.* **3**, 709; VIETH, *A.* **180**, 305; *B.* **8**, 1278) oder besser mit Kaliumferrocyanid (V., *A.* **180**, 310; *B.* **8**, 1278; EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 139, 145) β-Naphthylcyanid (Bd. IX, S. 569). Bei trockner Destillation von β-naphthalinsulfonsaurem Kalium mit KSCN entsteht β.β-Dinaphthylsulfid (ARMSTRONG, *B.* **7**, 407). β-Naphthalinsulfonsäure wirkt bactericid (HANS SCHNEIDER in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. III [Berlin-Wien 1916], S. 698). β-Naphthalinsulfonsäure findet Verwendung zur Erzeugung von β-Naphthol.

$NaC_{10}H_7O_3S$ (im Vakuum über P_2O_5). Krystalle (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 23,9° 6,04 Tle.; Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration: E. FISCHER, *B.* **39**, 4144. — $KC_{10}H_7O_3S + {}^1/_2 H_2O$. Blätter (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). 1 Tl. Salz löst sich bei 10° in 15 Tln. Wasser und in 115 Tln. 85%igem Alkohol (MERZ, *Z.* **1868**, 398). — $AgC_{10}H_7O_3S$ (bei 110°). Krystalle (aus Wasser) (WEGSCHEIDER, LUX, *M.* **30**, 413). — $Ca(C_{10}H_7O_3S)_2$. Blättchen. 1 Tl. Salz löst sich bei 10° in 76 Tln. Wasser und in 437 Tln. 85%igem Alkohol (MERZ). — $Ba(C_{10}H_7O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen. Zersetzt sich noch nicht bei 230—240°; 1 Tl. Salz löst sich bei 10° in 290 Tln. Wasser und in 1950 Tln. 85%igem Alkohol (MERZ). — $Ce(C_{10}H_7O_3S)_3 + H_2O$. Blättchen. Verliert im Exsiccator schnell ${}^2/_3$ seines Krystallwassers, allmählich auch den Rest; 100 g Wasser lösen bei 15° 0,97 g Salz, bei 100° 19,60 g Salz; 100 g Methylalkohol lösen bei 15° 0,48 g Salz, 100 g Äthylalkohol lösen bei 15° 0,17 g Salz (ERDMANN, NIESZYTKA, *A.* **361**, 168). — $Pb(C_{10}H_7O_3S)_2 + H_2O$ (bei 70°) (MERZ; vgl. WITT, *B.* **48** [1915], 749, 762, 769). 100 g Wasser lösen bei 24,9° 0,407 g Salz (EUWES, *R.* **28**, 304). — Salz des Guanidins. *B.* Aus kohlensaurem Guanidin (Bd. III, S. 86) und β-Naphthalinsulfochlorid (REMSEN, GARNER, *Am.* **25**, 190). Beim Erhitzen von β-naphthalinsulfonsaurem Guanylharnstoff mit starker Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (R., G.). Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 259°. — Salz des Guanylharnstoffs $C_2H_6ON_4 + C_{10}H_8O_3S$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid und Harnstoff (Bd. III, S. 42) bei 100° (R., G., *Am.* **25**, 188). Blättrige Masse (aus Wasser). F: 237°. Liefert bei der Einw. von Salzsäure bei 160° im geschlossenen Rohr β-naphthalinsulfonsaures Guanidin.

Funktionelle Derivate der β-Naphthalinsulfonsäure.

Methylester $C_{11}H_{10}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot CH_3$ *B.* Durch Oxydation von β-Naphthalinsulfinsäure-methylester mit schwach saurer Permanganatlösung (OTTO, RÖSSING, *J. pr.* [2] **47**, 161). Beim Erhitzen von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Dimethylsulfat und etwas Benzol auf 150—160° (ULLMANN, *A.* **327**, 117). Beim Lösen von β-Naphthalinsulfochlorid in Methylalkohol (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2261). — Tafeln (aus Alkohol + Essigester). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **47**, 162; *Z. Kr.* **28**, 197; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 398). F: 53—54° (K., ROOS), 54° (U.), 56° (O., Rö.). Kp_{15}: 224—225° (K., ROOS). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, schwieriger in Petroläther, unlöslich in Wasser (O., Rö.).

Äthylester $C_{12}H_{12}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfinsäure-äthylester durch Oxydation mit $KMnO_4$ (OTTO, RÖSSING, *J. pr.* [2] **47**, 165). Beim Lösen von β-Naphthalinsulfochlorid in Alkohol (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2261). — F: ca. 11—12° (K., ROOS). Siedet im Vakuum des Kathodenlichtes bei 134° (K., WILKE, *B.* **33**, 3207).

[l-Menthyl]-ester $C_{20}H_{26}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 18,7 g l-Menthol (Bd. VI, S. 28) in 90 g Pyridin mit 27,2 g β-Naphthalinsulfochlorid (PATTERSON, FREW, *Soc.* **89**, 335). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114—114,5°. $[\alpha]_D^{14,7}$: —58,66° (in Alkohol; p = 1,8403); $[\alpha]_D^{18,3}$: —50,52° (in Benzol; p = 1,0185); $[\alpha]_D^{12,5}$: —41,24° (in Nitrobenzol; p = 2,946).

Phenylester $C_{16}H_{12}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid und Phenol in Gegenwart von NaOH (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 91314; *Frdl.* **4**, 41). — F: 98—99°.

Chlorid, β-Naphthalinsulfochlorid $C_{10}H_7O_2ClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl$. *B.* Neben β-Chlornaphthalin beim Erhitzen von β.β-Dinaphthylsulfon (Bd. VI, S. 659) mit ${}^2/_3$ Tln. PCl_5 auf 180—200° (CLEVE, *Öf. Sv.* **1876**, No. 3, S. 79; *Bl.* [2] **25**, 257). Aus β-naphthalinsulfonsaurem Alkali und PCl_5 (MAIKOPAR, *Z.* **1869**, 711; OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 94; ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 233; BOURGEOIS, *R.* **18**, 439). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 76° (MAI.), 76,4° (BOURGEOIS), 76—77° (KRAFFT, ROOS, *B.* **25**, 2261), 79° (korr.) (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3779). $Kp_{0,6}$: 147,7°; $Kp_{9,7}$: 194°; Kp_{20}: 212,7° (BOU.); Kp_{13}: 201° (KR., ROOS, *B.* **25**, 2261). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, löslich in Benzol, Chloroform, CS_2 (E., SÜ.). — Wird durch Zinkstaub und Wasser (BOU.) oder Zinkstaub und Alkohol (O., RÖ., T.) oder durch Natriumamalgam in Äther (GESSNER, *B.* **9**, 1502) zu β-Naphthalinsulfinsäure reduziert. Läßt sich mit Zink und verd. Schwefelsäure (MAI.; vgl. BILLETER,

B. **8**, 463) oder mit Jodwasserstoffsäure (CL., *B.* **21**, 1100) in $\beta.\beta$-Dinaphthyldisulfid (Bd. VI, S. 663) überführen. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BI.) oder mit siedender Zinnchlorürlösung (KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 739) führt zu Thio-β-naphthol (Bd. VI, S. 657). Leitet man Chlor in die Lösung des β-Naphthalinsulfochlorids in Chloroform oder CS_2 ein, bis die Gewichtszunahme der Addition von 2 Mol.-Gew. Chlor entspricht, so erhält man 1.2.3.4-Tetrachlor-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(6)-chlorid (S. 154) (WIDMAN, *B.* **12**, 960). Beim Eintragen von 120 g fein gepulvertem β-Naphthalinsulfochlorid in 600 ccm gekühlte rauchende Salpetersäure (D: 1,475) werden die Chloride der 5-Nitro- und der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) gebildet (E., SÜ.). β-Naphthalinsulfochlorid liefert mit KSH (WAHLSTEDT, *Öf. Sv.* **1880**, No. 9, S. 62), wäßr. K_2S (TROEGER, LINDE, *Ar.* **239**, 124) oder alkoh. K_2S (T., GROTHE, *J. pr.* [2] **56**, 472) β-Naphthalinthiosulfonsäure (S. 190). Liefert beim Stehen mit Äthylalkohol in der Kälte β-Naphthalinsulfonsäure-äthylester; erhitzt man das Chlorid mehrere Stunden mit überschüssigem Äthylalkohol im geschlossenen Rohr auf 130—135°, so erfolgt durch Einw. des Alkohols auf den zunächst entstandenen Äthylester Bildung von Diäthyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ und freier β-Naphthalinsulfonsäure (KR., ROOS, *B.* **25**, 2261; **26**, 2825). Über die Verwendung zur Abscheidung leicht löslicher Aminosäuren aus Lösungen oder Gemischen vgl. E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3779.

Bromid, β-Naphthalinsulfobromid $C_{10}H_7O_2BrS = C_{10}H_7 \cdot SO_2Br$. *B.* Beim Behandeln von β-naphthalinsulfinsaurem Natrium mit Bromwasser (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 99). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 96—97°.

Jodid, β-Naphthalinsulfojodid $C_{10}H_7O_2IS = C_{10}H_7 \cdot SO_2I$. *B.* Aus β-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Jod, gelöst in Alkohol (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 99). — Gelber Niederschlag. F: 93—94°. — Beim Schütteln mit Silberpulver in niedrig siedendem Benzin entstehen $\beta.\beta$-Dinaphthyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 663)[1]) und β-Naphthalinsulfonsäure. Wäßriges Kali erzeugt β-naphthalinsulfinsaures Kalium und KIO_3.

Amid, β-Naphthalinsulfamid $C_{10}H_9O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (MAIKOPAR, *Z.* **1869**, 711; CLEVE, *Bl.* [2] **25**, 258), dem Bromid oder dem Jodid (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 99, 100) der β-Naphthalinsulfonsäure und Ammoniak. — Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 212° (CL.; O., RÖ., T.), 217° (korr.) (CL.). Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in siedendem Alkohol (M.). — Bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung bei 100° entsteht 4-Sulfo-phthalsäure bezw. 4-Sulfamid-phthalsäure (Syst. No. 1586) und wenig Phthalsäure (REMSEN, COMSTOCK, *Am.* **5**, 110).

Methylamid $C_{11}H_{11}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von β-Naphthalinsulfochlorid auf Methylamin in Äther (SCHEY, *R.* **16**, 181; CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 162). — Platten (aus Alkohol). F: 107° (SCH.); 111° (CH.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzin, sehr wenig in Petroläther (SCH.).

Dimethylamid $C_{12}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid und Dimethylamin (SCHEY, *R.* **16**, 183). — Täfelchen (aus Äther). F: 96°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem und heißem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzin.

Äthylamid $C_{12}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid und Äthylamin (CARLESON, *Bl.* [2] **27**, 360). — Tafeln. F: 82,5°.

Propylamid $C_{13}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid und Propylamin (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 162). — Platten (aus Alkohol). F: 77°.

[β-Naphthalinsulfonyl]-cyanamid $C_{11}H_8O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von 4,5 g Natriumcyanamid mit 8 g β-Naphthalinsulfochlorid und 100 g Äther (HEBENSTREIT, *J. pr.* [2] **41**, 111). — Krystalle mit 1 H_2O (H.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,9 \times 10^{-5}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 309). — Zerfällt bei 150° in β-Naphthalinsulfonsäureamid und Cyanursäure (Syst. No. 3889) (H.). — $NaC_{11}H_7O_2N_2S + 2H_2O$. Blättchen (aus Essigester). Schwer löslich in kochendem Alkohol und Essigester, leicht in Aceton, unlöslich in Äther (H.). — $AgC_{11}H_7O_2N_2S$. Nadeln (aus heißem Wasser) (H.). — $Ba(C_{11}H_7O_2N_2S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in siedendem Alkohol, in kaltem Wasser, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther (H.).

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

β-Naphthalinsulfonsäurederivate der Arginine $C_{16}H_{20}O_4N_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ oder $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H$ s. Bd. IV, S. 423, 424, 425.

β-Naphthalinsulfaminoessigsäure, [β-Naphthalinsulfonyl]-glycin $C_{12}H_{11}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid und Aminoessigsäure (Bd. IV, S. 333) in verd. Alkali (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3780). — Blätter (aus Wasser). Sintert bei 152°; schmilzt bei 159° (korr.). Leicht löslich in Alkohol. Löslich in 2670 Tln. Wasser von 20° und in ca. 90 Tln. warmem Wasser. — Wird durch 3-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 110° unter Rückbildung von Aminoessigsäure gespalten. — Kupfersalz. Blaßblaue Blättchen; sehr wenig löslich in heißem Wasser, leichter in verd. Alkohol.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der β-Naphthalinsulfaminoessigsäure (E. F., B., *B.* **35**, 3780). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 74° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther. Leicht löslich in verd. Alkalien.

[β-Naphthalinsulfonyl]-glycyl-glycin $C_{14}H_{14}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycylglycin und β-Naphthalinsulfochlorid in verd. Alkali (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3786). Der zugehörige Äthylester entsteht, wenn man β-Naphthalinsulfaminoessigsäure mit der dreifachen Menge Thionylchlorid bis zur Lösung erwärmt, bei 40° unter stark vermindertem Druck eindampft und den Rückstand, in Chloroform gelöst, in eine Lösung von Aminoessigsäure-äthylester in Chloroform gießt; man verseift durch sehr verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (E. F., *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2105). — Blättchen oder Nädelchen mit $1 H_2O$ (aus Wasser), die bei 100° krystallwasserfrei werden; wasserfreie Prismen oder Blättchen (aus Alkohol) (E. F., B., *B.* **35**, 3786). F: 180—182° (korr.); 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich in 1545 Tln. Wasser von 20°, in ca. 45 Tln. siedendem Wasser und in 10 Tln. siedendem Alkohol (E. F., B., *B.* **35**, 3786). — $Cu(C_{14}H_{13}O_5N_2S)_2 + 1 (?) H_2O$. Hellblaue Prismen, die im Vakuum bei 80° wasserfrei werden (E. F., B., *B.* **35**, 3787). — Silbersalz. Tafeln und Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser (E. F., B., *B.* **36**, 2596). — Magnesiumsalz. Nadeln; ziemlich löslich in Wasser (E. F., B., *B.* **36**, 2596). — Calciumsalz. Nadeln und Blättchen; in heißem Wasser leichter löslich als das Barium- und Bleisalz (E. F., B., *B.* **36**, 2596). — Bariumsalz. In heißem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln (E. F., B., *B.* **36**, 2596). — Bleisalz. Blättchen (aus sehr viel Wasser) (E. F., B., *B.* **36**, 2596).

Äthylester $C_{16}H_{18}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel [β-Naphthalinsulfonyl]-glycyl-glycin (E. FISCHER, *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2105). — Prismen (aus Wasser). F: 119—120° (korr.).

[β-Naphthalinsulfonyl]-glycyl-d-alanin $C_{15}H_{16}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 5 g [β-Naphthalinsulfonyl]-glycin in der Wärme in 15 g Thionylchlorid, verdampft das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum unter 40°, vermischt den in Chloroform gelösten Rückstand mit einer Lösung von 9 g d-Alaninester in Chloroform, dampft nach einstündigem Stehen unter vermindertem Druck ein, wäscht den gelben Rückstand wiederholt mit kaltem Wasser aus und verseift mit 60 ccm n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2594). — Krystallisiert aus heißem Wasser zumeist in wasserfreien Nadeln, die bei wiederholtem Umkrystallisieren in wasserfreie Blätter übergehen; zuweilen erhält man bei langsamem Erkaltenlassen sehr verdünnter, heißer wäßriger Lösungen Blättchen, die $1 H_2O$ enthalten (E. F., B.). F: 154—155° (korr.); leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther; löslich in 2012 Tln. Wasser von 20°, in 50 Tln. Wasser von 100° (E. F., B.). [α] (für weißes Licht): +7,11° (in wäßr. Natronlauge; p = 7,03) (E. F., B.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure [β-Naphthalinsulfonyl]-glycin und d-Alanin (Bd. IV, S. 381) (E. FISCHER, ABDERHALDEN, *C.* **1907** II, 545). Ist durch Pankreatin nicht spaltbar (E. F., B.).

[β-Naphthalinsulfonyl]-glycyl-dl-alanin $C_{15}H_{16}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das aus [β-Naphthalinsulfonyl]-glycin, Thionylchlorid und dl-Alaninester (Bd. IV, S. 390) entstehende Produkt wird mit verd. Natronlauge verseift (E. FISCHER, *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2106). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 172—173° (korr.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in kaltem verd. Ammoniak.

[β-Naphthalinsulfonyl]-glycyl-l-leucin $C_{18}H_{22}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der dl-Verbindung (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2602). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Tafeln (aus 60%igem Alkohol). F: 144—145°. Rechtsdrehend.

[β-Naphthalinsulfonyl]-glycyl-dl-leucin $C_{18}H_{22}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt 4 g [β-Naphthalinsulfonyl]-glycin mit Thionylchlorid, vermischt das erhaltene Chlorid, in Chloroform gelöst, mit 6 g dl-Leucinester

(Bd. IV, S. 448) in Chloroform, verdampft im Vakuum, löst den Rückstand in 50 ccm n-Natronlauge und läßt 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2601). — Nadeln (aus 20%igem Alkohol). F: 124,3—125° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, schwer in Äther, heißem Wasser.

N.N'-Di-β-naphthalinsulfonyl-glycinamid $C_{22}H_{18}O_5N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ s. S. 177.

N-β-Naphthalinsulfonyl-N-methyl-aminoessigsäure, [β-Naphthalinsulfonyl]-sarkosin $C_{13}H_{13}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Sarkosin (Bd. IV, S. 345) in alkal. Lösung und äther. β-Naphthalinsulfochloridlösung (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 161). — Nadeln und Plättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 172—173°. — Die wäßr. ammoniakalische Lösung gibt mit $BaCl_2$ und $CaCl_2$ krystallinische Fällungen.

N-β-Naphthalinsulfonyl-iminodiessigsäure, „β-Naphthalinsulfonyldiglykolamidsäure" $C_{14}H_{13}O_6NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Iminodiessigsäure (Bd. IV, S. 365) [durch Kochen von Diglycinamid (Bd. IV, S. 344) mit verd. Natronlauge erhalten] und β-Naphthalinsulfochlorid (BERGELL, FEIGL, *H.* **55**, 176). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol. — $BaC_{14}H_{11}O_6NS$. Schwer löslich in heißem Wasser und heißem verd. Alkohol.

In alkal. Lösung linksdrehende α-{[Naphthalin-sulfonyl-(2)]-amino}-propionsäure, [β-Naphthalinsulfonyl]-d-alanin $C_{13}H_{13}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln der alkal. Lösung von d-Alanin (Bd. IV, S. 381) mit überschüssigem β-Naphthalinsulfochlorid (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3781; FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 1864). — Nadeln (aus Wasser) mit 1 H_2O, die bei 62° sintern und bei 78—80° schmelzen; die wasserfreie Verbindung sintert bei 117° (E. FISCHER, B., *B.* **35**, 3782) und schmilzt bei 125° (E. FISCHER, B., *B.* **37**, 3107). Zeigt $[\alpha]_D$: —57,7° (in der berechneten Menge verd. wäßr. Kalilauge gelöst; p = ca. 2,5) (Fo., FIERZ).

Äthylester $C_{15}H_{17}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von [β-Naphthalinsulfonyl]-d-alanin (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3782). — Wasserhaltige Nadeln, die bei 78° schmelzen und bei 90° allmählich wasserfrei werden. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 90,5° (korr.).

[β-Naphthalinsulfonyl]-[d-alanyl]-glycin $C_{15}H_{16}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 6,5 g [β-Naphthalinsulfonyl]-d-alanin gelinde mit 15 g Thionylchlorid, dampft im Vakuum unter 40° ein, vermischt den in Chloroform gelösten Rückstand mit einer Lösung von 7 g Glycinester in Chloroform, dampft nach Beendigung der heftigen Reaktion unter vermindertem Druck ein, löst den Rückstand nach dem Auswaschen mit Wasser in 70 ccm n-Alkalilauge und läßt 16 Stdn. stehen (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2595). — Blättchen (aus Wasser). F: 180,5—181,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Löslich in 711 Tln. Wasser von 20° und in ca. 50 Tln. siedendem Wasser. [α] (für weißes Licht): —63,71° (in verdünnter alkalischer Lösung; p = 5,19). — Ist durch Pankreatin nicht spaltbar.

Äthylester $C_{17}H_{20}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung des [β-Naphthalinsulfonyl]-[d-alanyl]-glycins (E. F., B., *B.* **36**, 2596). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104° (korr.).

Inakt. α-{[Naphthalin-sulfonyl-(2)]-amino}-propionsäure, [β-Naphthalinsulfonyl]-dl-alanin $C_{13}H_{13}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanin und β-Naphthalinsulfochlorid in verd. Alkali (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3781). — Nadeln. F: 152—153° (korr.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Kupfersalz. In Wasser schwer lösliche, grünblaue krystallinische Masse.

[β-Naphthalinsulfonyl]-dl-alanin-amid $C_{13}H_{14}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dl-Alanin-amid in Wasser mit 2 Mol.-Gew. β-Naphthalinsulfochlorid in Äther und 2 Mol.-Gew. NaOH (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4433). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 220° unter schwacher Bräunung. Schwer löslich in heißem Alkohol, heißem Aceton, unlöslich bezw. sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Benzol, Essigester, Chloroform, Petroläther, Ligroin. Leicht löslich in n-NaOH.

Inakt. α-{[Naphthalin-sulfonyl-(2)]-amino}-buttersäure-amid $C_{14}H_{16}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dl-α-Amino-buttersäure-amid (Bd. IV, S. 409) und β-Naphthalinsulfochlorid in Gegenwart von n-Natronlauge (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4435). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 251° unter Blaufärbung. Schwer löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in ca. 5000 Tln. siedendem Wasser und in 300 Tln. siedendem Alkohol.

Inakt. α-{[Naphthalin-sulfonyl-(2)]-amino}-isovaleriansäure-amid, [β-Naphthalinsulfonyl]-dl-valin-amid $C_{15}H_{18}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem dl-Valin-amid (Bd. IV, S. 430) in n-Natronlauge mit β-Naphthalin-

sulfochlorid (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4437). — Spieße (aus Alkohol). F: 256—257° (korr.). Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Wasser.

Aktive α-{[Naphthalin-sulfonyl-(2)]-amino}-isobutylessigsäure, [β-Naphthalinsulfonyl]-l-leucin $C_{16}H_{19}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von l-Leucin (Bd. IV, S. 437) mit β-Naphthalinsulfochlorid und verd. Alkali (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3783). — Prismen mit $1 H_2O$ (aus 20%igem Alkohol). Sintert bei 60°; schmilzt bei 68° (korr.) und wird bei 85° wasserfrei. Leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in ca. 400 Tln. siedendem Wasser.

Inakt. α-{[Naphthalin-sulfonyl-(2)]-amino}-isobutylessigsäure, [β-Naphthalinsulfonyl]-dl-leucin $C_{16}H_{19}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Leucin und β-Naphthalinsulfochlorid in verd. Alkali (E. F., B., *B.* **35**, 3782). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 145—146° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther; löslich in ca. 500 Tln. heißem Wasser.

Inakt. α-{[Naphthalin-sulfonyl-(2)]-amino}-isobutylessigsäure-amid, [β-Naphthalinsulfonyl]-dl-leucin-amid $C_{16}H_{20}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Leucin-amid mit β-Naphthalinsulfochlorid und n-Natronlauge (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4438). — Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt bei 176—178° (korr.) bei schnellem Erhitzen. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, etwas löslich in Äther, schwer in heißem Wasser.

Inakt. β-Oxy-α-{[naphthalin-sulfonyl-(2)]-amino}-propionsäure, [β-Naphthalinsulfonyl]-dl-serin $C_{13}H_{13}O_5NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Serin (Bd. IV. S. 511) und β-Naphthalinsulfochlorid in verd. Alkali (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3784). — Krystallisiert aus Wasser bei langsamem Abkühlen der Lösung mit $3(?) H_2O$, bei raschem Abkühlen wasserfrei. Krystallisiert aus heißem Alkohol in wasserfreien Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 214° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther. 1 Tl. wasserfreier Substanz löst sich in 70—80 Tln. siedenden Wassers.

Di-[β-naphthalinsulfonyl]-l-cystin $C_{26}H_{24}O_8N_2S_4 = [HO_2C \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus l-Cystin (Bd. IV, S. 507) und β-Naphthalinsulfochlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, *H.* **38**, 558 Anm.). — F: 214°.

[β-Naphthalinsulfonyl]-l-asparagin $C_{14}H_{14}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus l-Asparagin (Bd. IV, S. 476) in Wasser und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther in Gegenwart von n-Natronlauge (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4442). — Blättchen (aus Wasser). F: 192—193° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. Leicht löslich in wäßr. Sodalösung.

N-[β-Naphthalinsulfonyl]-d-galaheptosaminsäure $C_{17}H_{21}O_9NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus d-Galaheptosaminsäure (Bd. IV, S. 524) und β-Naphthalinsulfochlorid in verd. Alkali (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3785). — Nädelchen (aus sehr verd. Salzsäure). Schmilzt gegen 201° (korr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, Äther.

N.N'-Di-[β-naphthalinsulfonyl]-glycinamid $C_{22}H_{18}O_5N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Glycinamid (Bd. IV, S. 343) in wenig Wasser mittels β-Naphthalinsulfochlorids in Äther und n-Natronlauge (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4430). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 201° (korr.) unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, heißem Alkohol, sehr wenig in Äther, Chloroform. — Gibt beim Kochen mit $n/_{10}$-Natronlauge β-Naphthalinsulfamid.

[β-Naphthalinsulfonyl]-arginine $C_{16}H_{20}O_4N_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH(C_6H_{12}O_2N_3)$ s. Bd. IV, S. 423, 424, 425.

Aktive α.δ-Bis-{[naphthalin-sulfonyl-(2)]-amino}-n-valeriansäure, N.N'-Di-[β-naphthalinsulfonyl]-d-ornithin $C_{25}H_{24}O_6N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus salpetersaurem d-Ornithin (Bd. IV, S. 420) in verd. Alkali und überschüssigem β-Naphthalinsulfochlorid in Äther (RIESSER, *H.* **49**, 240). — Pulver (aus Alkohol + Wasser). F: 189°.

Inaktive α.δ-Bis-{[naphthalin-sulfonyl-(2)]-amino}-n-valeriansäure, N.N'-Di-[β-naphthalinsulfonyl]-dl-ornithin $C_{25}H_{24}O_6N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus salpetersaurem dl-Ornithin (Bd. IV, S. 424) in verd. Alkali und überschüssigem β-Naphthalinsulfochlorid in Äther (R., *H.* **49**, 241). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol). F: 195—196°.

β-Naphthalinsulfonsäure-chloramid, N-Chlor-β-naphthalinsulfamid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NHCl$. *B.* Das Kalium- bezw. Natriumsalz entsteht beim Auflösen von

β-Naphthalinsulfonsäure-dichloramid in warmer 10%iger Kali- bezw. Natronlauge (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 156). — $NaC_{10}H_7O_2NClS + H_2O$. Platten. Explodiert bei ca. 180°. Beim Ansäuern der wäßr. Lösung mit Essigsäure entsteht β-Naphthalinsulfonsäure-dichloramid und β-Naphthalinsulfamid. Wird bei längerem Erhitzen mit wäßr. Alkali langsam zu β-Naphthalinsulfamid hydrolysiert. — $KC_{10}H_7O_2NClS + 3H_2O$. Platten; explodiert bei ca. 170°.

β-Naphthalinsulfonsäure-methylchloramid, N-Chlor-N-methyl-β-naphthalinsulfamid $C_{11}H_{10}O_2NClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfonsäure-methylamid (S. 174) und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 162). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 91°.

β-Naphthalinsulfonsäure-propylchloramid, N-Chlor-N-propyl-β-naphthalinsulfamid $C_{13}H_{14}O_2NClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfonsäure-propylamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 162). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 86°.

β-Naphthalinsulfonsäure-dichloramid, N.N-Dichlor-β-naphthalinsulfamid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 156). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 68°. Löst sich in Kali- oder Natronlauge unter Bildung der Alkalisalze des β-Naphthalinsulfonsäure-monochloramids.

β-Naphthalinsulfonsäure-dibromamid, N.N-Dibrom-β-naphthalinsulfamid $C_{10}H_7O_2NBr_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NBr_2$. *B.* Beim Eintragen von β-Naphthalinsulfamid in eine überschüssige, gut gekühlte Lösung von unterbromiger Säure [bereitet durch Schütteln von in Wasser suspendiertem Quecksilberoxyd mit Brom] (CH., *Soc.* **87**, 168). — Orangefarbige Platten (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt bei 90—95° unter Gasentwicklung.

Acetoxim-β-naphthalinsulfonat, O-β-Naphthalinsulfonyl-acetoxim $C_{13}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N : C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetoxim, gelöst in Wasser, und 1 Mol.-Gew. β-Naphthalinsulfochlorid in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge (WEGE, *B.* **24**, 3539). — Blättchen (aus Alkohol). F: 87°.

β.β-Dinaphthalinsulfhydroxamsäure, N.N-Di-β-naphthalinsulfonyl-hydroxylamin $C_{20}H_{15}O_5NS_2 = (C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfinsäure und salpetriger Säure (ANGELI, ANGELICO, SCURTI, *G.* **33** II, 309). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 115° A., A., S.). Zersetzt sich bei 134° (FICHTER, TAMM, *B.* **43** [1910], 3034).

β-Naphthalinsulfonsäure-hydrazid, β-Naphthalinsulfonylhydrazin $C_{10}H_{10}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Eine Lösung von 10 g β-Naphthalinsulfochlorid in wenig Alkohol wird unter Umrühren rasch zu einer Lösung von 4,6 g Hydrazinhydrat in Alkohol gegeben (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 179; vgl. KAHL, *C.* **1904** II, 1494). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 137—139° (C., L.; K.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (C., L.). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung, FEHLINGsche Lösung oder Quecksilberoxyd bereits bei gewöhnlicher Temperatur (C., L.). Beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit Jod entsteht β.β-Dinaphthyldisulfid (Bd. VI, S. 663) (C., L.). Liefert beim Schütteln mit $NaNO_2$ + Eisessig β-Naphthalinsulfonsäureazid (C., L.). Bei längerem Kochen mit Wasser werden wenig β-Naphthalinsulfinsäure und wenig N.N'-Di-β-naphthalinsulfonylhydrazin, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure β-Naphthalinsulfinsäure und Hydrazin gebildet (C., L.). — $NaC_{10}H_9O_2N_2S$. Krystallisiert aus verd. Alkohol in leicht verwitternden Blättchen, die 1 Mol. Alkohol enthalten (C., L.). — $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in absol. Alkohol (C., L.). F: 148—150°.

β-Naphthalinsulfonsäure-isopropylidenhydrazid, Aceton-β-naphthalinsulfonylhydrazon $C_{13}H_{14}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthalinsulfonsäurehydrazid mit Aceton (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 184). — Schuppen. F: 156—158°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aceton. — Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure leicht Aceton ab.

β-Naphthalinsulfonsäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-β-naphthalinsulfonylhydrazon $C_{17}H_{14}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Durchschütteln einer wäßr. Lösung von β-Naphthalinsulfonsäurehydrazid mit Benzaldehyd (C., L., *J. pr.* [2] **58**, 183). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 150—152°. Leicht löslich in Äther, kaum in Wasser. — Spaltet beim Kochen mit verd. Säuren Benzaldehyd ab.

[l-Arabinose]-β-naphthalinsulfonylhydrazon $C_{15}H_{18}O_6N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus l-Arabinose und β-Naphthalinsulfonsäurehydrazid beim Erhitzen in Alkohol (KAHL, *C.* **1904 II**, 1494). — Pulver. Zersetzungspunkt: 175°. Unlöslich in Äther, Benzol, kaltem Wasser, kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in heißem Alkohol.

[d-Glykose]-β-naphthalinsulfonylhydrazon $C_{16}H_{20}O_7N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus d-Glykose und β-Naphthalinsulfonsäurehydrazid beim Erhitzen in Alkohol (KAHL). — Prismen. Unlöslich in Äther, Benzol, Alkohol, kaltem Wasser.

β-Naphthalinsulfonsäure-acetylhydrazid, N'-β-Naphthalinsulfonyl-N-acetylhydrazin $C_{12}H_{12}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Übergießen des β-Naphthalinsulfonsäurehydrazids mit Essigsäureanhydrid (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 184). — Nadeln (aus siedendem Alkohol oder Wasser). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 208—209°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

N.N'-Di-β-naphthalinsulfonyl-hydrazin $C_{20}H_{16}O_4N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei Einw. von β-Naphthalinsulfochlorid auf 1,5 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (C., L., *J. pr.* [2] **58**, 185). Beim Kochen einer Lösung von β-Naphthalinsulfonsäurehydrazid (S. 178) in Alkohol mit β-Naphthalinsulfochlorid (C., L.). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 180°. — Spaltet sich bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure in β-Naphthalinsulfonsäure und Hydrazin. — $Na_2C_{20}H_{14}O_4N_2S_2$. Blättchen (aus Wasser).

β-Naphthalinsulfonsäure-azid, β-Naphthalinsulfonylazimid $C_{10}H_7O_2N_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N_3$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von β-Naphthalinsulfonsäurehydrazid in viel Wasser mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und Essigsäure (C., L., *J. pr.* [2] **58**, 186). — Nadeln (aus Ligroin). Blätter (aus CS_2). Schmilzt bei 44—46° unter schwacher Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, CS_2 und Chloroform. Beim Erhitzen über freier Flamme lebhaft verpuffend; mit Wasserdämpfen wenig flüchtig; beständig gegen Alkohol und Wasser. Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu β-Naphthalinsulfonsäureamid reduziert. Bei anhaltendem Kochen mit Säuren oder Alkalien spaltet es sich in Stickstoffwasserstoffsäure und β-Naphthalinsulfonsäure.

Substitutionsprodukte der β-Naphthalinsulfonsäure.
(Vgl. hierzu S. 190.)

1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen der 1-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) in eine siedende Lösung von Kupferchlorür in konz. Salzsäure (CLEVE, *Öf. Sv.* **1891**, 582; *B.* **24**, 3474). — Krystallisiert mit $3^1/_2$ Mol. H_2O; schmilzt wasserfrei bei 130—133° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther (DE RUIJTER DE WILDT, *R.* **23**, 181). — $NaC_{10}H_6O_3ClS + 4H_2O$. Blätter (CL.). — $KC_{10}H_6O_3ClS$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser (CL.). — $Ca(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + H_2O$. Schuppen (CL.).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und Äthyljodid (CLEVE, *Öf. Sv.* **1891**, 584; *B.* **24**, 3475; DE RUIJTER DE WILDT, *R.* **23**, 181). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104° (CL.), 104—105° (DE R. DE W.). Leicht löslich in siedendem Alkohol (CL.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit PCl_5 (CLEVE, *Öf. Sv.* **1891**, 583; *B.* **24**, 3474). — Monokline Prismen (aus Eisessig) (MORTON, *Öf. Sv.* **1892**, 405; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 393). F: 80°; sehr leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin (CL., *Öf. Sv.* **1891**, 583). — Beim Eintragen in abgekühlte Salpetersäure (D: 1,50) entsteht 1-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid, 1-Chlor-7-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid und 1-Chlor-x.x-di-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 180, 184; *Ch. Z.* **17**, 398).

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) in Äther-Alkohol und konz. wäßr. Ammoniak (CL., *B.* **24**, 3475). — Krystallpulver. Schmilzt noch nicht bei 250°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen der 4-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) mit Salzsäure (CLEVE, *B.* **21**, 3273). — $KC_{10}H_6O_3ClS$. Schuppen (aus Wasser). — $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und Äthyljodid (CLEVE, *B.* **21**, 3274). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 76°, nach langsamer Erkaltung bei 79°.

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und PCl_5 (CLEVE, *B.* 21, 3273). — Krystalle. F: 106° (CL., *B.* 21, 3274). — Beim Auflösen in gekühlter Salpetersäure (D: 1,5) entsteht in geringer Ausbeute 4-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 329; *Ch. Z.* **17**, 758).

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Schuppen. F: 168°; sehr schwer löslich in Wasser (CLEVE, *B.* **21**, 3274).

5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3H$. *B.* Neben 8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Erhitzen von α-Chlor-naphthalin mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° (OEHLER, D. R. P. 76396; *Frdl.* **4**, 523). Neben 8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) bei der Einw. von Chlor auf die wäßr. Lösung der Salze der β-Naphthalin-sulfonsäure; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der Natriumsalze aus Wasser, wobei sich das Natriumsalz der 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) zuerst abscheidet (RUDOLPH, D. R. P. 101349; *C.* **1899** I, 960). Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor nach dem SANDMEYERschen Verfahren (CLEVE, *B.* **20**, 74). Aus 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) durch Entamidierung (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 189). — Honigdicke Masse oder Tafeln. — Bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf entsteht α-Chlor-naphthalin (CL.). — $KC_{10}H_6O_3ClS$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (CL.). — $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + H_2O$. Schwer lösliches Krystallpulver (CL.).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Chloroform). Monoklin prismatisch (BÄCKSTRÖM, *B.* **20**, 75; *Z. Kr.* **24**, 267; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 403). F: 111° (CLEVE, *B.* **20**, 74). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol (CL.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$. Schuppen. F: 114—115° (CLEVE, *B.* **20**, 75), 112—113° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 189). — Beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,5) entsteht 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 90; *Ch. Z.* **17**, 398). Beim Erhitzen für sich auf 230—250° oder mit PCl_5 auf 195° entsteht 1.6-Dichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **71**, 255).

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 216° (CLEVE, *B.* **20**, 75).

6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3H$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 10 g β-Chlor-naphthalin mit 10 g konzentrierter und 10 g rauchender Schwefelsäure auf ca. 180° entstehen viel 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und wenig 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1), welche man durch Darstellung der Bleisalze trennt; das Salz der 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) ist weniger löslich (ARNELL, *Öf. Sv.* **1885**, No. 5, S. 24; *Bl.* [2] **45**, 184; Dissert. [Upsala 1889], S. 22). 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) lagert sich bei 5-stdg. Erhitzen auf 150° zu 53% in 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) um (ARMSTRONG, *Chem. N.* **58**, 295). 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) entsteht auch aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (FORSLING, *B.* **20**, 80). — F: ca. 136° (ARN., Dissert., S. 31). — Salze: ARN., Dissert., S. 31—32. $KC_{10}H_6O_3ClS$ (bei 180°). Tafeln. — $AgC_{10}H_6O_3ClS$. Tafeln. — $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2$. Sehr schwer lösliche Tafeln. — $Pb(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Sehr schwer lösliche Tafeln.

Methylester $C_{11}H_9O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und CH_3I bei 100° im Druckrohr (ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 34). — Blätter (aus Chloroform). F: 89°.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und C_2H_5I bei 100° im Druckrohr (ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 33). — Prismen (aus Chloroform). F: 78—79°.

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch gelindes Erhitzen mit PCl_5 (ARNELL, *Öf. Sv.* **1885**, No. 5, S. 26; *Bl.* [2] **45**, 184; Dissert. [Upsala 1889], S. 33; FORSLING, *B.* **20**, 80). — Prismen (aus Benzol). F: 109° (HOULDING, *P. Ch. S.* No. 67; *B.* **24** Ref., 706), 110° (F.; ARN., Dissert., S. 33). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform (ARN.). — Bei der Destillation mit PCl_5 entsteht 2.6-Dichlor-naphthalin (ARN.; F.).

Bromid $C_{10}H_6O_2ClBrS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und PBr_5 (FORSLING, *Öf. Sv.* **1889**, 106). — Prismen (aus Chloroform). F: 124° (HOULDING, *P. Ch. S.* No. 67; *B.* **24** Ref., 706), 126° (F.).

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid und wäßr.-alkoh. Ammoniak (FORSLING, *B.* **20**, 80; ARNELL, Dissert., S. 33). — Nadeln. F: 183° (HOULDING, *P. Ch. S.* No. 67; *B.* **24** Ref., 706), 183—184° (F.), 184° (ARN.).

7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor (ARMSTRONG, *Chem. N.* **58**, 295; A., WYNNE, *Chem. N.* **59**, 189; CLEVE, *B.* **25**, 2482). — Tafeln mit $4H_2O$ (CL.). Monoklin prismatisch (MORTON, *Öf. Sv.* **1892**, 411; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 396). Schmilzt wasserhaltig bei 68°, wasserfrei bei 118° (CL.). — $KC_{10}H_6O_3ClS + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (CL.). — $AgC_{10}H_6O_3ClS$. Blättchen (CL.). — $Cu(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 8H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in heißem Wasser (CL.). — $Mg(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 8H_2O$. Schwer lösliche Nadeln (CL.). — $Ca(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 8H_2O$. Tafeln (CL.). — $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + H_2O$. Nädelchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (CL.). — $Zn(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 8H_2O$. Schwer lösliche Nadeln (CL.). — $Pb(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich (CL.).

Methylester $C_{11}H_9O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und CH_3I (CLEVE, *Öf. Sv.* **1892**, 413; *B.* **25**, 2483). — Tafeln. Monoklin (MORTON, *Öf. Sv.* **1892**, 413; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 404). F: 89°; ziemlich löslich in Alkohol (CL.).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. F: 65° (CLEVE, *Öf. Sv.* **1892**, 413; *B.* **25**, 2484).

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$. Tafeln. Monoklin prismatisch (MORTON, *Öf. Sv.* **1892**, 414; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 397). F: 86,5°; leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig, CS_2 und Benzol (CLEVE, *B.* **25**, 2484). — Beim Eintragen in gekühlte Salpetersäure (D: 1,5) entsteht als Hauptprodukt 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid, daneben werden geringe Mengen eines bei 145° schmelzenden Chlorids gebildet (CL., *B.* **25**, 2485). Bei der Destillation mit PCl_5 entsteht 2.7-Dichlor-naphthalin (ARMSTRONG, *Chem. N.* **58**, 295; A., WYNNE, *Chem. N.* **59**, 189).

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 176°; leicht löslich in Alkohol (CLEVE, *B.* **25**, 2484).

8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (CLEVE, *B.* **25**, 2480). Aus 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) durch Entamidierung (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 189). Weitere Bildungen s. im Artikel 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2). — Leicht lösliche Nadeln (CL.). — $KC_{10}H_6O_3ClS$. Nadeln (CL.). — $KC_{10}H_6O_3ClS + H_2O$. Schuppen (A., W.). — $AgC_{10}H_6O_3ClS$. Blättchen (CL.). — $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 3H_2O$. Blättchen (CL.).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und C_2H_5I (CLEVE, *B.* **25**, 2480). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (MORTON, *Öf. Sv.* **1892**, 407; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 403). F: 90° (CL.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol + Petroläther). Monoklin prismatisch (MORTON, *Öf. Sv.* **1892**, 408; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 397). F: 93—94° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 189), 94°; leicht löslich in Eisessig, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroin (CLEVE, *B.* **25**, 2481). — Liefert beim Nitrieren mit abgekühlter Salpetersäure (D: 1,50) 8-Chlor-1-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid und 8-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 81, 179; *Ch. Z.* **17**, 398). Gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.7-Dichlor-naphthalin (A., W.).

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Chlorids mit alkoh. Ammoniak (CLEVE, *B.* **25**, 2481). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181° (CL.), 185—186° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 189).

1.5-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Reduktion mit $FeSO_4$ und Natronlauge und Behandlung der entstandenen Aminosulfonsäure nach SANDMEYER (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 183; *Ch. Z.* **17**, 398). — Liefert bei der hydrolytischen Spaltung 1.5-Dichlor-naphthalin.

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1.5-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und PCl_5 (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 183; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln (aus Petroläther). F: 124°. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 250° entsteht 1.5-Dichlor-naphthalin.

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid und wäßr.-alkoh. Ammoniak (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 183; *Ch. Z.* **17**, 398). — Täfelchen. F: 282°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

3.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.7-Dichlor-naphthalin, gelöst in CS_2, und Chlorsulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 273, 275).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). F: 163,5° (A., W., *Chem. N.* **61**, 274, 275).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218° (A., W., *Chem. N.* **61**, 274, 275).

4.5-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das entsprechende Chlorid (s. u.) entsteht beim Erhitzen von 8-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid (S. 214) mit Phosphorpentachlorid auf 160° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **76**, 70). — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit 1%iger Schwefelsäure oder mit 50%iger Phosphorsäure auf 290° im geschlossenen Rohr entsteht 1.8-Dichlor-naphthalin zu 5—10% der theoretischen Menge, während der Rest des Salzes unverändert bleibt; erhitzt man aber mit 5%iger Schwefelsäure oder mit 60%iger Phosphorsäure, so bildet sich etwas 1.5-Dichlor-naphthalin, während die Hauptmenge verkohlt. Bewirkt man die Hydrolyse durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure und Phosphorsäure in überhitztem Wasserdampf, so entsteht zu 40% der Theorie 1.7-Dichlor-naphthalin, während die Hauptmenge des Salzes verkohlt. — $KC_{10}H_5O_3Cl_2S$. Schwer lösliche Schuppen.

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Schuppen (aus Benzol). F: 158° (A., W.). — Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 170° oder für sich auf 200—230° entsteht 1.3.8-Trichlor-naphthalin. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 290° 1.5-Dichlor-naphthalin.

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197° (A., W.).

4.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das entsprechende Chlorid (s. u.) entsteht neben 3.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid und 1.3.7-Trichlor-naphthalin aus 7-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid (S. 212) und PCl_5 bei 175° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **76**, 69). — Bei der Hydrolyse des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure und Phosphorsäure durch überhitzten Dampf entsteht 1.7-Dichlor-naphthalin. — $KC_{10}H_5O_3Cl_2S$. Schuppen; scheidet sich leicht gelatinös aus.

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Prismen (aus Benzol und Petroläther). F: 130° (A., W.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 290° 1.7-Dichlor-naphthalin (A., W.). Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180—185° 1.3.7-Trichlor-naphthalin (A., W.).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218° (A., W.).

4.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das entsprechende Chlorid (s. u.) entsteht neben 1.3.6-Trichlor-naphthalin aus 6-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid (S. 212) und PCl_5 bei 175° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **76**, 69). — Bei der Behandlung des Kaliumsalzes mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure und überhitztem Wasserdampf entsteht 1.6-Dichlor-naphthalin. — $KC_{10}H_5O_3Cl_2S + 1^1/_2H_2O$. Schuppen. Schwer löslich. — $Ba(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln.

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Prismen (aus Benzol). F: 156° (A., W.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 290° 1.6-Dichlor-naphthalin (A., W.). Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180° bis 185° 1.3.6-Trichlor-naphthalin (A., W.).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 196° (A., W.).

4.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-naphthalin in CS_2 und Chlorsulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 273). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 260—265° entsteht 1.5-Dichlor-naphthalin.

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Platten (aus Benzol). F: 139,5° (A., W.).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen. F: 204° (A., W.).

5.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Neben 5.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf 1.2-Dichlor-naphthalin in CS_2; durch Überführung in die entsprechenden Chloride und darauffolgende Umkrystallisation aus Benzol lassen sich die beiden Isomeren mechanisch trennen (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 274). Aus 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 89) oder aus 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 189) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor nach SANDMEYERS Verfahren. — Leicht lösliche, fadenähnliche Masse. — $NaC_{10}H_5O_3Cl_2S$. Schuppen oder Tafeln. — $KC_{10}H_5O_3Cl_2S$. Schwer lösliche Nadeln (CL.). — $Ba(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 7H_2O$. Fast unlösliches Krystallpulver; verliert über Schwefelsäure $6H_2O$ (CL.).

Äthylester $C_{12}H_{10}O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und C_2H_5I (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 90; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln. F: 128°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). F: 167° (A., W., *Chem. N.* **61**, 274; CL., *Öf. Sv.* **1893**, 90; *Ch. Z.* **17**, 398). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 260—265° 1.2-Dichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **61**, 274). Gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.2.6-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **59**, 189; **61**, 274).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190° (A., W., *Chem. N.* **61**, 274), 192° (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 90; *Ch. Z.* **17**, 398).

5.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.4-Dichlor-naphthalin und rauchender Schwefelsäure bei 160° (ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 36). Aus 1.4-Dichlor-naphthalin in CS_2 und 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 273). Durch Kochen von 1.2.3.4-Tetrachlor-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(6)-chlorid (S. 154) mit alkoh. Kali (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1879**, No. 1, S. 4; *B.* **12**, 960, 961). Aus 4-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) nach der SANDMEYERschen Methode (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 84; *Ch. Z.* **17**, 398). Wird in reinem Zustande erhalten durch Erhitzen ihres Chlorids mit Wasser auf 130° (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1879**, No. 1, S. 7; *B.* **12**, 963). — Eine ziemlich konzentrierte warme Lösung der Säure erstarrt beim Erkalten zur Gallerte (WID.). Mäßig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in warmem Wasser (WID.). Durch überhitzten Wasserdampf wird die SO_3H-Gruppe abgespalten (ARN.).

$KC_{10}H_5O_3Cl_2S + 1^1/_2H_2O$. Krystallaggregate (beim Eindampfen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbade); gibt beim Trocknen im Exsiccator $1H_2O$ ab; wird bei 140° wasserfrei (WID., *B.* **12**, 964). — $KC_{10}H_5O_3Cl_2S + 2^1/_2H_2O$. Prismen (aus siedendheißer, konz., wäßr. Lösung) (WID.). — $KC_{10}H_5O_3Cl_2S + 5H_2O$. Nadeln (aus nicht gesättigter, heißer, wäßr. Lösung). Gibt beim Trocknen im Exsiccator $4^1/_2H_2O$ ab; wird bei 140° wasserfrei (WID.). Löslich in 40 Tln. Wasser von 14° (WID.). — $AgC_{10}H_5O_3Cl_2S + H_2O$ (im Exsiccator). Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (WID.). — $Ca(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in 760 Tln. Wasser von 15° (WID.). — $Ba(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (WID.). — $Zn(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 13H_2O$. Nadeln (WID.). — $Pb(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (WID.). Verliert beim Trocknen im Exsiccator $2^1/_2H_2O$; wird bei 200° wasserfrei (WID.). 1 Tl. des exsiccatortrocknen Salzes löst sich in 450 Tln. kalten Alkohols (D: 0,82) (WID.). — $Mn(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 7H_2O$. Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser (WID.).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und PCl_5 (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1879**, No. 1, S. 5; *B.* **12**, 961; ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 37). — Nadeln (aus Benzol). F: 132° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 273), 133° (WID.), 133,5° (ARNELL); 134°; leicht löslich in siedendem Eisessig (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 84; *Ch. Z.* **17**, 398), in Benzol und CS_2 (WID.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 260—265° 1.4-Dichlor-naphthalin (ARM., WY.). Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 1.4.6-Trichlor-naphthalin (WID.; ARNELL; ARM., WY.).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Chlorids mit wäßr. Ammoniak (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1879**, No. 1, S. 6; *B.* **12**, 966). — Nadeln (aus Alkohol). F: 244° (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 84; *Ch. Z.* **17**, 398); schmilzt gegen 245° unter Zersetzung (WID.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (WID.).

6.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (?) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Neben 6.7-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) aus 2.3-Dichlor-naphthalin in CS_2 und Chlorsulfonsäure (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 274, 275).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Krystallaggregate. F: 178°; sehr leicht löslich in Benzol (A., W.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 260—265° 2.3-Dichlor-naphthalin (A., W.).

6.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Man behandelt 1.3-Dichlor-naphthalin in CS_2 mit Chlorsulfonsäure und erhitzt das Reaktionsprodukt in trockner Luft 18 Stdn. auf 160° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 274).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 121° (A., W.). — Liefert mit PCl_5 1.3.7-Trichlor-naphthalin (A., W.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 260—265° 1.3-Dichlor-naphthalin (A., W.).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 228° (A., W.).

7.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) nach dem SANDMEYERschen Verfahren (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 189). Aus 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) nach dem SANDMEYERschen Verfahren (CLEVE, *B.* **25**, 2487). — Bei der Destillation des Kaliumsalzes mit sirupöser Phosphorsäure im überhitzten Dampfstrom entsteht 1.2-Dichlor-naphthalin (CL.). — $NaC_{10}H_5O_3Cl_2S + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (CL.). — $NaC_{10}H_5O_3Cl_2S + H_2O$. Platten (A., W.). — $KC_{10}H_5O_3Cl_2S$. Schwer lösliche Nadeln (CL.). — $AgC_{10}H_5O_3Cl_2S + H_2O$. In heißem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln (CL.). — $Mg(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 9H_2O$. Nadeln (CL.). — $Ca(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (CL.). — $Ba(C_{10}H_5O_3Cl_2S)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (CL.).

Äthylester $C_{12}H_{10}O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 123°; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (CLEVE, *B.* **25**, 2488).

Chlorid $C_{10}H_5O_2Cl_3S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). F: 122—123° (A., W., *Chem. N.* **59**, 189), 124° (CL., *B.* **25**, 2488). Leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol (CL.). — Liefert mit PCl_5 1.2.7-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **59**, 189; **71**, 254).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des 7.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorids mit Alkohol und Ammoniak (CL., *B.* **25**, 2489). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 225—226° (A., W., *Chem. N.* **59**, 189), 227° (CL.). Schwer löslich in Alkohol (CL.).

6-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3BrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_3H$. *B.* Neben 7-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) aus 2-Brom-naphthalin in CS_2 und Chlorsulfonsäure (HOULDING, *Chem. N.* **59**, 226; SINDALL, *Chem. N.* **60**, 57; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **60**, 58). Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) durch Austausch von NH_2 gegen Br nach SANDMEYER (FORSLING, *B.* **22**, 1400; *Öf. Sv.* **1889**, 102). — Äußerst leicht löslich in Wasser (F.). — $NH_4C_{10}H_6O_3BrS$. Nadeln (F.). — $NaC_{10}H_6O_3BrS + {}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallpulver (F.). — $KC_{10}H_6O_3BrS + {}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallpulver (F.). — $AgC_{10}H_6O_3BrS$. Niederschlag (F.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClBrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 6-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2) und PCl_5 (FORSLING, *Öf. Sv.* **1889**, 104). — Nadeln. F: 122° (F.), 124° (HOULDING, *Chem. N.* **59**, 227). — Gibt bei der Destillation mit PCl_5 2.6-Dichlor-naphthalin (SINDALL, *Chem. N.* **60**, 58).

Bromid $C_{10}H_6O_2Br_2S = C_{10}H_6Br \cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 6-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2) und PBr_5 (F., *B.* **22**, 1401; *Öf. Sv.* **1889**, 103). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 118° (F.; HOULDING, *Chem. N.* **59**, 227). Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Chloroform und Benzol (F.). — Gibt bei der Destillation mit PBr_5 2.6-Dibrom-naphthalin (F.).

Amid $C_{10}H_8O_2NBrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des 6-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2)-bromids mit wäßr.-alkoh. Ammoniak (F., *B.* **22**, 1401; *Öf. Sv.* **1889**, 104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (F.), ca. 204° (HOULDING, *Chem. N.* **59**, 227). Leicht löslich in absol. Alkohol (F.).

7-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3BrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) durch Austausch von NH_2 gegen Br nach SANDMEYER (SINDALL, *Chem. N.* **60**, 58).

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClBrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 100° (S.). — Gibt bei der Destillation mit PCl_5 2.7-Dichlor-naphthalin (S.).

Amid $C_{10}H_8O_2NBrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 218° (S.).

x-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3BrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_3H$. *B.* Durch Bromieren von β-Naphthalinsulfonsäure (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* **152**, 305). — Krystallinische Masse. F: 62°. Löslich in Äther. — $KC_{10}H_6O_3BrS$. Tafeln.

5.8-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Br_2S = C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Als Hauptprodukt beim Behandeln von β-Naphthalinsulfonsäure mit 1 Mol.-Gew. Brom (JOLIN, *Öf. Sv.* **1877**, No. 7, S. 37; *Bl.* [2] **28**, 517). Beim Bromieren von Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 58; vgl. A., WYNNE, *Chem. N.* **54**, 256). Beim Erwärmen von 1.4-Dibrom-naphthalin mit Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbade (A., ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 58). Aus dem Äthylester der 5.8-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Erhitzen mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr (KRAFFT, ROOS, *B.* **26**, 2828). Aus dem Chlorid der 5.8-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(2) bei längerem Erwärmen

mit absol. Alkohol auf dem Wasserbade (A., ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 58; K., ROOS). — Krystalle. — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. PBr_5 1.4.6-Tribrom-naphthalin (J.). — $Ba(C_{10}H_5O_3Br_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (K., ROOS).

Äthylester $C_{12}H_{10}O_3Br_2S = C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei (nicht zu langem) Kochen von 5.8-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid mit absol. Alkohol (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 58; KRAFFT, ROOS, *B.* **26**, 2828). — F: 156—157° (A., ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 59; K., ROOS). — Zerfällt beim Erhitzen mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr vollständig in Diäthyläther und 5.8-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(2) (K., ROOS).

Chlorid $C_{10}H_5O_2ClBr_2S = C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man löst 1.4-Dibrom-naphthalin in Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbade, führt die erhaltene Sulfonsäure durch Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz über und stellt aus diesem das Chlorid dar (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 58). — Prismatische Nadeln. F: 120° (A., ROSSITER). — Gibt beim Kochen mit absol. Alkohol zunächst 5.8-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(2)-äthylester und dann die 5.8-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(2) selbst (A., ROSSITER; KRAFFT, ROOS, *B.* **26**, 2828).

Amid $C_{10}H_7O_2NBr_2S = C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Ammoniaklösung (JOLIN, *Öf. Sv.* **1877**, No. **7**, S. **38**; *Bl.* [2] **28**, 517). — Krystallkrusten. F: 237—238°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

6-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3IS = C_{10}H_6I \cdot SO_3H$. *B.* Man sulfuriert 2-Jod-naphthalin in CS_2 mit Chlorsulfonsäure und erhitzt das erhaltene Gemisch von 6-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(1) und 7-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(1) fünf Stunden auf 150° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **60**, 58). Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (HOULDING, *Chem. N.* **59**, 226). — $NaC_{10}H_6O_3IS$. Platten (H.). — $NaC_{10}H_6O_3IS + H_2O$. Nadeln (H.). — $Ba(C_{10}H_6O_3IS)_2$. Platten (H.). — $Ba(C_{10}H_6O_3IS)_2 + H_2O$. Nadeln (H.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClIS = C_{10}H_6I \cdot SO_2Cl$. F: 140° (H.).

Amid $C_{10}H_8O_2NIS = C_{10}H_6I \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 220° (H.).

7-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3IS = C_{10}H_6I \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **60**, 58).

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClIS = C_{10}H_6I \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). F: 100° (A., W.).

Amid $C_{10}H_8O_2NIS = C_{10}H_6I \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 210° (A., W.).

4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_5NS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* In geringer Menge beim Nitrieren der β-Naphthalinsulfonsäure neben 5- und 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1886**, 207; *B.* **19**, 2179; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 95; **73**, 55; ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 252); man trennt die Isomeren durch Darstellung der Bariumsalze, wobei zunächst das weniger lösliche Salz der 5-Nitrosäure sich abscheidet; aus dem übrig bleibenden Gemisch der Säuren stellt man die Chloride dar und trennt diese durch Krystallisation aus Eisessig; das Chlorid der 8-Nitrosäure ist weniger löslich (CL., *Öf. Sv.* **1886**, 207; *B.* **19**, 2179). — Leicht löslich (CL.). — $KC_{10}H_6O_5NS$ (bei 100°). Schwer lösliche Nadeln (CL.). — $AgC_{10}H_6O_5NS$ (bei 100°). Leicht lösliche Nadeln (CL.). — $Ba(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (CL.). — $Pb(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 3H_2O$. Schwer lösliche Nadeln (CL.). — $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Pb \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. Schwer lösliche Nadeln (CL.).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_5NS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) und Äthyljodid (CL., *Öf. Sv.* **1886**, 209; *B.* **19**, 2180). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_6O_4NClS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit PCl_5 (CL., *Öf. Sv.* **1886**, 207, 209; *B.* **19**, 2179, 2181). — Blaßgelbe Nadeln. F: 139,5—140°. Sehr schwer löslich in Eisessig. — Wird durch Jodwasserstoffsäure in Eisessig zu Bis-[4-nitro-naphthyl-(2)]-disulfid (Bd. VI, S. 663) reduziert (CL., *B.* **20**, 1536; **21**, 1100). Liefert mit überschüssigem PCl_5 1.3-Dichlor-naphthalin (CL., *B.* **19**, 2181).

Amid $C_{10}H_8O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Kochen mit alkoh. Ammoniak (CLEVE, *B.* **19**, 2181). — Nadeln. F: 225°.

5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_5NS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Neben 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) beim Erwärmen von 1-Nitro-naphthalin mit 2 Tln. konzentrierter und 1 Tl. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade; man gießt das Reaktionsgemisch nach 10 Stdn. in Wasser, hierbei scheidet sich die 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) größtenteils ab; die Mutterlauge wird mit Kreide neutralisiert, dann eingedampft; beim Erkalten scheiden sich die Calciumsalze der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) aus; die Mutterlaugen der Calciumsalze werden mit Kaliumcarbonat versetzt, und die erhaltenen Kaliumsalze in die Chloride übergeführt; durch fraktionierte Krystallisation des Chloridgemisches aus Eisessig trennt man 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid von 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid; dieses ist in Eisessig schwerer löslich (PALMAER, *B.* **21**, 3260). Beim Nitrieren von β-Naphthalinsulfonsäure (CLEVE, *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 47; *Bl.* [2] **26**, **444**), neben 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (CL., *Öf. Sv.* **1878**, No. 2, S. 31; *Bl.* [2] **29**, 414) und wenig 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (CL., *Öf. Sv.* **1886**, 207; **1888**, 283; *B.* **19**, 2179; **21**, 3271; vgl. auch ARMSTRONG, *Chem. N.* **59**, 95; ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 252). Trennung der bei der Nitrierung von β-Naphthalinsulfonsäure erhaltenen drei Isomeren s. bei 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (S. 185). Das Chlorid entsteht neben dem Chlorid der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) beim Eintragen von 120 g fein gepulvertem β-Naphthalinsulfochlorid in 600 ccm Salpetersäure (D: 1,475); man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis und trennt die gefällten Chloride durch Schwefelkohlenstoff, der das Chlorid der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) ungelöst läßt (ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 236). Man erhält aus dem 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid die freie Säure durch Erhitzen mit 3 Tln. Wasser auf 130° (ERD., S., *A.* **275**, 250). — Gelbe Nadeln von bitterem Geschmack; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (CL., *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 48; *Bl.* [2] **26**, **444**). — Bei der Reduktion mit Schwefelammonium entsteht Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (CL., *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 54; *Bl.* [2] **26**, 447).

$NH_4C_{10}H_6O_5NS$ (CL., *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 48; *Bl.* [2] **26**, 444; ERD., S.). Citronengelbe Blätter. Löslich in 13 Tln. kalten Wassers (ERD., S.). — $NaC_{10}H_6O_5NS + 3H_2O$. Gelbe Krusten. Ziemlich leicht löslich; verliert über H_2SO_4 3 Mol. H_2O (CL.). — $KC_{10}H_6O_5NS$. Tafeln (CL.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 3,5 Tle. Salz (ERD., S.). — $Cu(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 6H_2O$. Grüne Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser; verliert bei 100° $4H_2O$ (CL.). — $AgC_{10}H_6O_5NS$. Körner. Ziemlich schwer löslich (CL.). — $Mg(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 7H_2O$. Blätter. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser; verliert bei 100° $5^1/_2H_2O$ (CL.). — $Ca(C_{10}H_6O_5NS)_2 + H_2O$. Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Wasser; wird bei 100° wasserfrei (CL.). — $Ba(C_{10}H_6O_5NS)_2 + H_2O$. Gelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser; löslich in 782 Tln. Wasser von 22° (CL.). — $Zn(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser; verliert bei 100° $4H_2O$ (CL.). — $La(C_{10}H_6O_5NS)_3 + 9H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser von 15° lösen 0,21 g wasserfreies Salz (HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 101). — $Pr(C_{10}H_6O_5NS)_3 + 9H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser von 15° lösen 0,18 g wasserfreies Salz (H.). — $Pb(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 3H_2O$. Gelbe Körner. Sehr wenig löslich; verliert über H_2SO_4 2 Mol. H_2O (CL.). — $Mn(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser; verliert bei 100° $4H_2O$ (CL.).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_5NS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit C_2H_5I (CLEVE, *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 52; *Bl.* [2] **26**, 446). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 114° (CL.), 114—115° (PALMAER, *B.* **21**, 3263).

Chlorid $C_{10}H_6O_4NClS = O_2N\cdot C_{10}H_6.SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) beim Erwärmen mit PCl_5 (CLEVE, *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 53; *Bl.* [2] **26**, 446). Eine weitere Bildungsweise s. im Artikel 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2). — Prismen (aus Benzol). Monoklin prismatisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 267; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 405). F: 125,5° (CL., *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 53; *Bl.* [2] **26**, 446), 126° (PALMAER, *B.* **21**, 3263). — Wird durch Jodwasserstoffsäure in Eisessig zu Bis-[5-nitro-naphthyl-(2)]-disulfid (Bd. VI, S. 664) reduziert (CL., *B.* **20**, 1535; **21**, 1100). Beim Eintragen in abgekühlte Salpeterschwefelsäure entsteht 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid (HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1888**, 615). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 1.6-Dichlor-naphthalin (CL., *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 57; *Bl.* [2] **26**, 448). Liefert beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Wasser auf 130° 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 250).

Amid $C_{10}H_8O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorids mit wäßr. Ammoniak (CLEVE, *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 53; *Bl.* [2] **26**, 446). — Hellgelbes Krystallpulver. F: 180° (CL.), 184° (PALMAER, *B.* **21**, 3263). Wenig löslich in kochendem Wasser, ziemlich in kochendem Alkohol (CL.).

8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_5NS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* s. in den Artikeln 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) und 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2). Man erhält aus dem 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid die freie Säure durch Erhitzen mit Wasser auf 130° (CLEVE, *Öf. Sv.* **1878**, No. 2, S. 32; *Bl.* [2] **29**, 414). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Bei der Reduktion mit Schwefelammonium entsteht Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (CL.). Gibt in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 0—15° 4.8-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (CASSELLA & Co., D. R. P. 85058; *Frdl.* **4**, 580). — $NH_4C_{10}H_6O_5NS$. Gelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas löslich in siedendem absol. Alkohol (ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 251). — $KC_{10}H_6O_5NS + {}^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (PALMAER, *B.* **21**, 3261). — $Cu(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 8H_2O$. Grüne Prismen. Verliert bei 100° $6H_2O$ (P.). — $AgC_{10}H_6O_5NS$. Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser (CL.; P.). — $Mg(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 9H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. Verliert bei 100° $8H_2O$ (P.). — $Ba(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 9,1 Tln. siedenden Wassers und in 377 Tln. Wasser von 17°; verliert bei 100° $2^1/_2H_2O$ und wird bei 180° wasserfrei (P.). — $Zn(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 10H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° $8H_2O$ (P.). — $La(C_{10}H_6O_5NS)_3 + 9H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser von 15° lösen 1,1 g wasserfreies Salz (HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 102). — $Pr(C_{10}H_6O_5NS)_3 + 11H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser von 15° lösen 1,3 g wasserfreies Salz (H.). — $Pb(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° $2H_2O$ und wird bei 180° wasserfrei (P.). — $Mn(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 10H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° $8H_2O$ (P.).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_5NS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) und Äthyljodid (CLEVE, *Öf. Sv.* **1878**, No. 2, S. 33; *Bl.* [2] **29**, 415; PALMAER, *B.* **21**, 3260). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (CL., *B.* **21**, 3261), 106° bis 107° (P.).

Chlorid $C_{10}H_6O_4NClS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* s. bei 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) und bei 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2). — Blätter (aus Eisessig). F: 167° (PALMAER, *B.* **21**, 3260; ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 252), 169° (CLEVE, *Öf. Sv.* **1878**, No. 2, S. 33; *Bl.* [2] **29**, 414). Wenig löslich in CS_2 oder Essigsäure (CL.). — Wird durch Jodwasserstoffsäure in Eisessig zu Bis-[8-nitro-naphthyl-(2)]-disulfid (Bd. VI, S. 664) reduziert (CL., *B.* **20**, 1536; **21**, 1100). Liefert beim Erwärmen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° die freie 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (CL., *Öf. Sv.* **1878**, No. 2, S. 32; *Bl.* [2] **29**, 414). Gibt beim Destillieren mit PCl_5 1.7-Dichlor-naphthalin (CL.; P.; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 94; E., S.).

Amid $C_{10}H_8O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid und Ammoniak (CLEVE, *Öf. Sv.* **1878**, No. 2, S. 32; *Bl.* [2] **29**, 415; PALMAER, *B.* **21**, 3260). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 222° (CL., *B.* **21**, 3261), 223° (P.).

8-Chlor-1-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht als Nebenprodukt neben 8-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Nitrieren von 8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 81, 179; *Ch. Z.* **17**, 398). — $Ba(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $4H_2O$. Auch in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Tafeln. F: 124°; leicht löslich in Alkohol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 179; *Ch. Z.* **17**, 398).

Chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im Artikel 8-Chlor-1-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2). — Tafeln (aus CS_2). F: 129° (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 82, 179; *Ch. Z.* **17**, 398). — Beim Erhitzen mit viel PCl_5 entsteht 1.2.8-Trichlor-naphthalin (CL.).

Amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Gelbe Nadeln. F: 245°; schwer löslich in Alkohol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 180; *Ch. Z.* **17**, 398).

1-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht neben 1-Chlor-7-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid und einem Dinitronaphthalinsulfonsäurechlorid beim Eintragen von 1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid in abgekühlte Salpetersäure (D: 1,5) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 180; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Eisessig). F: 167°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Eisessig. — $NH_4C_{10}H_5O_5NClS$. — $NaC_{10}H_5O_5NClS + H_2O$. Gelbe Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $KC_{10}H_5O_5NClS$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + H_2O$. Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + H_2O$. Fein krystallinisch. Selbst in siedendem Wasser fast unlöslich.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) und C_2H_5I beim Erhitzen unter Druck (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 182; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

Chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im Artikel 1-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2). — Nadeln (aus Eisessig). F: 151° (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 182; *Ch. Z.* **17**, 398).

Amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des 1-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorids mit alkoh.-wäßr. Ammoniak (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 183; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°.

6-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid in abgekühlte Salpetersäure (D: 1,5); man verseift mit Baryt (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 85; *Ch. Z.* **17**, 398). — Leicht lösliche, honigartige Masse. — $AgC_{10}H_5O_5NClS + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser. — $Ba(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + 3H_2O$. Sehr schwer lösliche Nadeln.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 6-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) und C_2H_5I (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 86; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°.

Chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im Artikel 6-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2). — Nadeln (aus Eisessig). F: 161°; sehr schwer löslich in Eisessig (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 86; *Ch. Z.* **17**, 398). — Beim Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 entsteht 1.2.6-Trichlor-naphthalin (CL.).

Amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 203°; sehr wenig löslich in Alkohol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 86; *Ch. Z.* **17**, 398).

8-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht neben wenig 8-Chlor-1-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid beim Eintragen von 8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid in abgekühlte Salpetersäure (D: 1,5) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 81; *Ch. Z.* **17**, 398). — Leicht lösliche Krystallmasse. — $NaC_{10}H_5O_5NClS + H_2O$. Gelbe Nadeln. — $KC_{10}H_5O_5NClS + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $AgC_{10}H_5O_5NClS + H_2O$. Gelbe, ziemlich schwer lösliche Nadeln. — $Mg(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche Nadeln. — $Ca(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + H_2O$. Ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $Ba(C_{10}H_5O_5NClS)_2$. Auch in siedendem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 89°; schwer löslich in kaltem Alkohol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 83; *Ch. Z.* **17**, 398).

Chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* s. o. im Artikel 8-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2). — Nadeln (aus CS_2). Die bei langsamem Abkühlen erhaltenen Krystalle schmelzen bei 116°; leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, schwer in kaltem CS_2 (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 83; *Ch. Z.* **17**, 398). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 1.4.6-Trichlor-naphthalin (CL.).

Amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 208°; ziemlich schwer löslich in Alkohol (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 84; *Ch. Z.* **17**, 398).

1-Chlor-7-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Eintragen von 1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid in gekühlte Salpetersäure (D: 1,5) in geringer Ausbeute (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 180, 185; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln (aus Eisessig). F: 182°.

1-Chlor-7-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 231° (*Öf. Sv.* **1893**, 185; *Ch. Z.* **17**, 398).

4-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Auflösen des Chlorids der 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) in gekühlter Salpetersäure (D: 1,5), in geringer Ausbeute (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 329; *Ch. Z.* **17**, 758). — Nadeln. F: 130°. — Bei der Destillation mit viel PCl_5 entsteht 1.3.5-Trichlor-naphthalin.

4-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nädelchen. F: 188° (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 329; *Ch. Z.* **17**, 758).

5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid in Salpetersäure (D: 1,5) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 90; *Ch. Z.* **17**, 398). — Honigartig. Leicht löslich. — $NaC_{10}H_5O_5NClS + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich. Verliert über Schwefelsäure $2\frac{1}{2}H_2O$. — $Mg(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + 9H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$. — $Ba(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) und C_2H_5I bei gewöhnlicher Temperatur (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 92; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. F: 123°.

Chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im Artikel 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 161° (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 92; *Ch. Z.* **17**, 398).

Amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Gelbe Nadeln. F: 188°; ziemlich löslich in siedendem Alkohol (CL., *Öf. Sv.* **1893**, 92; *Ch. Z.* **17**, 398).

7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid in abgekühlte Salpetersäure (D: 1,5) (CLEVE, *B.* **25**, 2485). — $KC_{10}H_5O_5NClS$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_5O_5NClS)_2 + 3H_2O$. Asbestähnliche Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_5NClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) und C_2H_5I (CLEVE, *B.* **25**, 2485). — Nadeln. F: 184°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Chloroform.

Chlorid $C_{10}H_5O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im Artikel 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2). — Nadeln. F: 219°; sehr schwer löslich in Chloroform und Eisessig (CLEVE, *B.* **25**, 2486). — Beim Erhitzen mit HI und Eisessig entsteht Bis-[7-chlor-8-nitro-naphthyl-(2)]-disulfid (Bd. VI, S. 664) (CL.). Bei der Destillation mit PCl_5 entsteht 1.2.7-Trichlor-naphthalin (CL.; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 254).

Amid $C_{10}H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorids mit alkoh. Ammoniak (CLEVE, *B.* **25**, 2486). — Blaßgelbe asbestähnliche Nadeln. F: 247°. — Beim Erhitzen mit HI und Eisessig entsteht Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)-amid.

4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_7N_2S = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Man löst 1 Tl. 1.8-Dinitro-naphthalin in 6 Tln. Schwefelsäuremonohydrat bei 100—110° und gibt bei derselben Temperatur 2 Tle. rauchende Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt hinzu (Höchster Farbw., D. R. P. 117268; *Frdl.* **6**, 179; vgl. ECKSTEIN, *B.* **35**, 3403). Beim Behandeln von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (CASSELLA & Co., D. R. P. 67017; *Frdl.* **3**, 456). Das Chlorid entsteht beim Eintragen von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid in abgekühlte Salpeterschwefelsäure; man zersetzt das Chlorid durch längeres Kochen mit Wasser (HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1888**, 615). — Nadeln. — $NH_4C_{10}H_5O_7N_2S$. Tafeln oder Nadeln (HELL.). — $NaC_{10}H_5O_7N_2S + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (HELL.). — $KC_{10}H_5O_7N_2S$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (HELL.). — $Cu(C_{10}H_5O_7N_2S)_2 + 4H_2O$. Grüngelbe Nadeln (HELL.). — $AgC_{10}H_5O_7N_2S$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (HELL.). Löslich in 120 Tln. siedendem Wasser (E.). — $Mg(C_{10}H_5O_7N_2S)_2 + 8H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (HELL.). — $Ca(C_{10}H_5O_7N_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln (HELL.). — $Ba(C_{10}H_5O_7N_2S)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (HELL.). Löslich in 8,5 Tln. siedendem, in 20 Tln. kaltem Wasser (E.). — $Zn(C_{10}H_5O_7N_2S)_2 + 9H_2O$. Äußerst leicht lösliche Tafeln (HELL.). — $Pb(C_{10}H_5O_7N_2S)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich (HELL.). — $Fe(C_{10}H_5O_7N_2S)_2$. Nadeln (E.).

Äthylester $C_{12}H_{10}O_7N_2S = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes der 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit C_2H_5I (HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1888**, 618). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Petroläther und Benzol.

Chlorid $C_{10}H_5O_6N_2ClS = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im Artikel 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2). — Monokline (BÄCKSTRÖM, *Öf. Sv.* **1888**, 619) Tafeln (aus Chloroform). F: 143° bis 144° (Höchster Farbw., D. R. P. 117268; *Frdl.* **6** 179), 145°; krystallisiert aus Benzol mit ½ Mol. Benzol in Nadeln (HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1888**, 620).

Amid $C_{10}H_7O_6N_3S = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Chlorids der 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit wäßr.-alkoh. Ammoniak (HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1888**, 621). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich von 272° an.

4.8-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_7N_2S = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Man löst 1 Tl. 1.5-Dinitro-naphthalin in 6 Tln. Schwefelsäuremonohydrat bei 100—110° und gibt bei derselben Temperatur etwas mehr als 2 Tle. rauchende Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt hinzu (Höchster Farbw., D. R. P. 117268; *Frdl.* **6**, 179). Beim Behandeln von 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit Salpeterschwefelsäure bei 0° bis 15° (CASSELLA & Co., D. R. P.

85058; *Frdl.* **4**, 580). — Gibt mit neutralem oder saurem Natriumsulfit eine Nitronaphthylaminsulfonsäure (Hö. Farbw.). Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure entsteht Naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923) (CASS. & Co.). — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). Löslich in ca. 12 Tln. siedenden Wassers (Hö. Farbw.).

Chlorid $C_{10}H_5O_6N_2ClS = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Chloroform). F: 118° bis 119° (Hö. Farbw.).

1-Chlor-x.x-dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_{10}H_4O_6N_2Cl_2S = (O_2N)_2C_{10}H_4Cl\cdot SO_2Cl$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Nitrieren von 1-Chlornaphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 180, 184; *Ch. Z.* **17**, 398). — Nadeln (aus Eisessig). F: 235°. Sehr schwer löslich in kochendem Eisessig.

β-Naphthalinthiosulfonsäure und ihre Derivate.

Naphthalin-thiosulfonsäure-(2), β-Naphthalinthiosulfonsäure $C_{10}H_8O_2S_2 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot SH$. *B.* Die Alkalisalze entstehen aus β-Naphthalinsulfochlorid (S. 173) und Alkalisulfiden oder -hydrosulfiden (WAHLSTEDT, *Acta Univers. Lund.* **16** [1879/80], 2. Abt., Abhandl. II, S. 26; *Öf. Sv.* **1880**, No. 9, S. 62; TROEGER, GROTHE, *J. pr.* [2] **56**, 472; TR., LINDE, *Ar.* **239**, 124). — Das Kaliumsalz liefert mit SCl_2 Di-β-naphthalinsulfonyl-trisulfid (s. u.) mit S_2Cl_2 in CCl_4 Di-β-naphthalinsulfonyl-tetrasulfid (s. u.) (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 130, 133). Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit α-Chlor-acetessigsäure-äthylester in alkoh. Lösung α-[Carbäthoxy-acetonyl]-β-naphthyl-disulfoxyd[1]) („β-Naphthylthiosulfonacetessigester", Bd. VI, S. 663) (TROEGER, EWANS, *Ar.* **238**, 315). — $NH_4C_{10}H_7O_2S_2$. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich (W.). — $NaC_{10}H_7O_2S_2$. Schuppen (aus Alkohol) (W.). — $KC_{10}H_7O_2S_2$. Schuppen (aus Alkohol) (W.), Blättchen (T., G.). Schwer löslich in kaltem Wasser (W.). — $10\,HgC_{10}H_7O_2S_2 + 3\,KC_{10}H_7O_2S_2$. Amorph (W.). — $Cd(C_{10}H_7O_2S_2)_2 + KC_{10}H_7O_2S_2 + x\,H_2O$. Voluminöse Fällung. Schwer löslich in kaltem Wasser (W.). — Guanidinsalz $CH_5N_3 + C_{10}H_8O_2S_2$. Blättchen (T., L., *Ar.* **239**, 138).

β-Naphthalinthiosulfonsäure-β-naphthylester $C_{20}H_{14}O_2S_2 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot S\cdot C_{10}H_7$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 663 aufgeführte β.β-Dinaphthyldisulfoxyd diese Konstitution[1]).

β-Naphthalinthiosulfonsäure-[α-carbäthoxy-acetonyl]-ester („β-Naphthylthiosulfonacetessigester") $C_{16}H_{16}O_5S_2 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 663 aufgeführte [α-Carbäthoxy-acetonyl]-β-naphthyldisulfoxyd diese Konstitution[1]).

Di-β-naphthalinsulfonyl-sulfid $C_{20}H_{14}O_4S_3 = (C_{10}H_7\cdot SO_2)_2S$. *B.* Aus β-naphthalinsulfinsaurem Salz und SCl_2 in CCl_4 (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 126). — Krystalle (aus Eisessig). F: 153°. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform.

Di-β-naphthalinsulfonyl-trisulfid $C_{20}H_{14}O_4S_5 = (C_{10}H_7\cdot SO_2)_2S_3$. *B.* Aus β-naphthalinsulfinsaurem Natrium und S_2Cl_2 in CCl_4 (T., H., *J. pr.* [2] **60**, 122). Aus β-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium und SCl_2 in CCl_4 (T., H., *J. pr.* [2] **60**, 133). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 130—132° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in Benzol und Essigester.

Di-β-naphthalinsulfonyl-tetrasulfid $C_{20}H_{14}O_4S_6 = (C_{10}H_7\cdot SO_2)_2S_4$. *B.* Aus β-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium und S_2Cl_2 in CCl_4 (T., H., *J. pr.* [2] **60**, 130). — Pulver (aus Eisessig). F: 90—94°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

3. ***Naphthalinsulfonsäure-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von α- oder β-Naphthalinsulfonsäure abzuleiten sind.***

1.2.3-Trichlor-naphthalin-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_5O_3Cl_3S = C_{10}H_4Cl_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.2.3-Trichlor-naphthalin und der vierfachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure (10% SO_3 enthaltend) bei 100° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 272). — $KC_{10}H_4O_3Cl_3S$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba(C_{10}H_4O_3Cl_3S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Krystallaggregate. Wenig löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_4O_2Cl_4S = C_{10}H_4Cl_3\cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Petroläther, Essigsäure oder Benzol). F: 182°; leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther; beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 260° entsteht 1.2.3-Trichlor-naphthalin (A., W.).

Amid $C_{10}H_6O_2NCl_3S = C_{10}H_4Cl_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 296° (A., W.).

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

1.2.4-Trichlor-naphthalin-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_5O_3Cl_3S = C_{10}H_4Cl_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.2.4-Trichlor-naphthalin mit der theoretischen Menge Chlorsulfonsäure oder der doppelten Menge H_2SO_4 bei 100° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 273). — $KC_{10}H_4O_3Cl_3S$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba(C_{10}H_4O_3Cl_3S)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_4O_2Cl_4S = C_{10}H_4Cl_3 \cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Benzol, Petroläther oder Essigsäure). F: 157—158° (A., W.). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 260—265° entsteht 1.2.4-Trichlor-naphthalin (A., W.).

Amid $C_{10}H_6O_2NCl_3S = C_{10}H_4Cl_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (A., W.).

1.2.7-Trichlor-naphthalin-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_5O_3Cl_3S = C_{10}H_4Cl_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Sulfurieren von 1.2.7-Trichlor-naphthalin (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 254). — $KC_{10}H_4O_3Cl_3S + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich.

Chlorid $C_{10}H_4O_2Cl_4S = C_{10}H_4Cl_3 \cdot SO_2Cl$. Rhomben. F: 173°; schwer löslich in Benzol (A., W.).

1.2.8-Trichlor-naphthalin-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_5O_3Cl_3S = C_{10}H_4Cl_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Sulfurieren von 1.2.8-Trichlor-naphthalin (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 254). — $KC_{10}H_4O_3Cl_3S$. Nadeln.

Chlorid $C_{10}H_4O_2Cl_4S = C_{10}H_4Cl_3 \cdot SO_2Cl$. Prismenförmige Nadeln. F: 105° (A., W.).

1.3.6-Trichlor-naphthalin-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_5O_3Cl_3S = C_{10}H_4Cl_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Sulfurieren von 1.3.6-Trichlor-naphthalin (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 254). — $KC_{10}H_4O_3Cl_3S + H_2O$. Nadeln.

Chlorid $C_{10}H_4O_2Cl_4S = C_{10}H_4Cl_3 \cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Benzol). F: 154° (A., W.).

1.3-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid vom Schmelzpunkt 157° $C_{10}H_5O_2ClBr_2S = C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Entsteht neben 1.3-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid vom Schmelzpunkt 128° (s. u.), wenn man 1.3-Dibrom-naphthalin mit dem doppelten Gewicht H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, zu der mäßig verd. Lösung K_2CO_3 in geringem Überschuß gibt und das ausgeschiedene Gemisch der Kaliumsalze in die Chloride überführt (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 58). — Prismen. F: 157°.

1.3-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid vom Schmelzpunkt 128° $C_{10}H_5O_2ClBr_2S = C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Platten oder prismenförmige Nadeln. F: 128° (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 58).

1.5-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_{10}H_5O_2ClBr_2S = C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man erwärmt 1.5-Dibrom-naphthalin mit dem doppelten Gewicht H_2SO_4 auf dem Wasserbade, bis vollständige Lösung eingetreten ist, gibt zu der mäßig verd. Lösung K_2CO_3 in geringem Überschuß und führt das ausgeschiedene Kaliumsalz in das Chlorid über (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 58). — Prismenförmige Nadeln. F: 175°.

1.6-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_{10}H_5O_2ClBr_2S = C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man erwärmt 1.6-Dibrom-naphthalin mit dem doppelten Gewicht H_2SO_4 auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung, gibt zu der mäßig verd. Lösung K_2CO_3 in geringem Überschuß und führt das ausgeschiedene Kaliumsalz in das Chlorid über (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 58). — Prismen. F: 145°.

1.7-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_{10}H_5O_2ClBr_2S = C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man erwärmt 1.7-Dibrom-naphthalin mit dem doppelten Gewicht H_2SO_4 auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung, gibt zu der mäßig verd. Lösung K_2CO_3 in geringem Überschuß und führt das ausgeschiedene Kaliumsalz in das Chlorid über (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 58). — Prismenförmige Nadeln, die beim Liegen trübe werden. F: 113°.

2. Sulfonsäuren $C_{11}H_{10}O_3S$.

1. ***1-Methyl-naphthalin-eso-sulfonsäure I***[1]) $C_{11}H_{10}O_3S = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Methyl-naphthalin und 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure, neben 1-Methyl-naphthalin-eso-sulfonsäure II, von der man durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze trennt;

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von ELBS und CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 17.

zuerst scheidet sich das Bariumsalz der 1-Methyl-naphthalin-eso-sulfonsäure II ab (WENDT, *J. pr.* [2] **46**, 322; vgl. FITTIG, REMSEN, *A.* **155**, 115). — Mikroskopische Krystalle. — $Ba(C_{11}H_9O_3S)_2 + 3H_2O$. 1 Tl. löst sich in ca. 50 Tln. Wasser von 22° (W.).

2. ***1-Methyl-naphthalin-eso-sulfonsäure II***[1]) $C_{11}H_{10}O_3S = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $Ba(C_{11}H_9O_3S)_2 + 3H_2O$. Kügelchen. 1 Tl. löst sich in etwa 310 Tln. Wasser von 22° (W., *J. pr.* [2] **46**, 324).

3. ***2-Methyl-naphthalin-eso-sulfonsäure I*** $C_{11}H_{10}O_3S = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Methyl-naphthalin und 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure, neben 2-Methyl-naphthalin-eso-sulfonsäure II, von der man durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze trennt; das Bariumsalz der 2-Methyl-naphthalin-eso-sulfonsäure II scheidet sich zuerst ab (WENDT, *J. pr.* [2] **46**, 322). — $Ba(C_{11}H_9O_3S)_2 + 3H_2O$. 1 Tl. löst sich in etwa 90 Tln. Wasser von 22° (W.).

4. ***2-Methyl-naphthalin-eso-sulfonsäure II*** $C_{11}H_{10}O_3S = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $Ba(C_{11}H_9O_3S)_2 + H_2O$. 1 Tl. löst sich in etwa 530 Tln. Wasser von 22° (W., *J. pr.* [2] **46**, 325).

3. Sulfonsäuren $C_{12}H_{12}O_3S$.

1. ***1-Äthyl-naphthalin-eso-sulfonsäure*** $C_{12}H_{12}O_3S = C_2H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Äthyl-naphthalin und 1 Mol.-Gew. schwach rauchender Schwefelsäure (FITTIG, REMSEN, *A.* **155**, 119). — $Cu(C_{12}H_{11}O_3S)_2 + 2H_2O$. Hellblaugrüne Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{11}O_3S)_2$. Amorph.

2. ***2-Äthyl-naphthalin-eso-sulfonsäure*** $C_{12}H_{12}O_3S = C_2H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Äthyl-naphthalin mit 2 Mol.-Gew. Schwefelsäure auf 70—80° (MARCHETTI, *G.* **11**, 441). — Gibt beim Schmelzen mit Kali Äthylnaphthol (Bd. VI, S. 668). — $Pb(C_{12}H_{11}O_3S)_2$. Schuppen.

3. ***1.4-Dimethyl-naphthalin-eso-sulfonsäure*** $C_{12}H_{12}O_3S = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. 1.4-Dimethyl-naphthalin mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure auf 120° (GIOVANNOZZI, *G.* **12**, 148). — Zerfließliche Schuppen. — $KC_{12}H_{11}O_3S + H_2O$. Blättchen.

4. Sulfonsäure $C_{13}H_{14}O_3S = C_{13}H_{13} \cdot SO_3H$.

Darst. Aus der bei 240—250° siedenden Fraktion des Erdöls von Balachany (Baku) erhält man durch Schütteln mit 40%₀ rauchender Schwefelsäure verschiedene Sulfonsäuren, welche man durch Darstellung der Calciumsalze trennt; hierbei scheidet sich zunächst das Salz der Sulfonsäure $C_{13}H_{13} \cdot SO_3H$ aus (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, Ж. **15**, 322; M., *A.* **234**, 110). — $NaC_{13}H_{13}O_3S + H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — Das Calciumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich. Noch schwerer löslich ist das Bariumsalz, so daß selbst eine verd. Lösung des Calciumsalzes mit $BaCl_2$ einen reichlichen Niederschlag erzeugt.

8. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3S$.

1. Diphenyl-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

B. Man erwärmt 1 Tl. Diphenyl mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, bis die obere Schicht verschwunden ist; dann wird mit Wasser verdünnt und mit Kupferoxyd gekocht; beim Erkalten scheidet sich das Kupfersalz der Diphenyl-sulfonsäure-(4) aus, während Diphenyl-disulfonsäure-(4.4') gelöst bleibt (LATSCHINOW, Ж. **5**, 50; *B.* **6**, 194). — Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht 4-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 674) (L.; vgl. KAISER, *A.* **257**, 101). Das Kaliumsalz zerfällt beim Erhitzen in Diphenyl und das Kaliumsalz der Diphenyldisulfonsäure-(4.4') (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **3**, 186; *Z.* **1871**, 260). Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kaliumcyanid (DOEBNER, *A.* **172**, 111) oder mit Kaliumferrocyanid (RASSOW, *A.* **282**, 142) entsteht 4-Cyan-diphenyl (Bd. IX, S. 672). — $KC_{12}H_9O_3S + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem; schwer löslich in absol. Alkohol, leichter in 40%₀igem Alkohol (L.). — $Cu(C_{12}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Hellgrüne Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, viel leichter in 40%₀igem Alkohol (L.). — Silbersalz. Tafeln. Wenig löslich in Wasser (L.). — $Ca(C_{12}H_9O_3S)_2$. Blättchen (aus siedendem Wasser) (E., L.). — $Ba(C_{12}H_9O_3S)_2$. Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser (E., L.).

---

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von ELBS und CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 17.

Äthylester $C_{14}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Diphenyl-sulfonsäure-(4) und Äthyljodid (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 388). Aus Diphenyl-sulfochlorid-(4) und Natriumalkoholat (G., DEU.). — Nadeln. F: 73—74°. Löslich in verd. Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Benzol.

Chlorid $C_{12}H_9O_2ClS = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Diphenyl-sulfonsäure-(4) und PCl_5 (G., DEU., *B.* 13, 386). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 115°. Löslich in Alkohol, Äther und CS_2.

Amid $C_{12}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und alkoh. Ammoniak bei 100° (G., DEU., *B.* 13, 386). — Kugelige Aggregate feiner Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 227—230°. Leicht löslich in Äther und CS_2, fast gar nicht in Benzol.

Tri-[diphenyl-sulfonyl-(4)]-aminoxyd $C_{36}H_{27}O_7NS_3 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_3NO$. *B.* Entsteht neben Diphenyl-sulfonsäure-(4) beim Kochen von Diphenyl-sulfinsäure-(4) mit verd. Salpetersäure (G., DEU., *B.* 13, 389). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 178°. Schwer löslich in Äther, CS_2 und Benzol.

4′-Nitro-diphenyl-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_9O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Auflösen von 4-Nitro-diphenyl in 2 Tln. warmer konz. Schwefelsäure oder bequemer durch Auflösen von Diphenyl-sulfochlorid-(4) in rauchender Salpetersäure (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1408). — $NaC_{12}H_8O_5NS$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser (G., DA.). — $Cu(C_{12}H_8O_5NS)_2 + 4H_2O$. Blaue rhomboedrische Krystalle (G., DA.). — $Ba(C_{12}H_8O_5NS)_2 + 4H_2O$ (G., DA.). Nadeln. Das über H_2SO_4 getrocknete Salz ist wasserfrei; es löst sich leicht in Wasser und Alkohol (HÜBNER, *A.* 209, 349).

Äthylester $C_{14}H_{13}O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4′-Nitro-diphenyl-sulfonsäure-(4) und Äthyljodid in Äther (G., DA.). Aus 4′-Nitro-diphenyl-sulfochlorid-(4) und Natriumalkoholat (G., DA.). — F: 168—169°.

Chlorid $C_{12}H_8O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4′-Nitro-diphenyl-sulfonsäure-(4) und PCl_5 (G., DA.). Aus Diphenyl-sulfochlorid-(4) mit rauchender Salpetersäure (G., DA.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 178°.

Amid $C_{12}H_{10}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid und alkoh. Ammoniak (G., DA.). — F: 228°.

2. Diphenylmethan-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Diphenylmethan und Chlorsulfonsäure in Chloroform unter Eiskühlung (SCHENK, *C.* 1909 II, 985). — Hygroskopische Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O. F: 94—96°. — Zerfällt mit überhitztem Wasserdampf oder viel heißem Wasser in Diphenylmethan und H_2SO_4. Bei der Kalischmelze entsteht 4-Oxy-diphenylmethan (Bd. VI, S. 675). — $Ba(C_{13}H_{11}O_3S)_2 + H_2O$.

3. 2-Methyl-5-isopropyl-diphenyl-sulfonsäure-(x), [2-Phenyl-cymol]-sulfonsäure-(x) $C_{16}H_{18}O_3S = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_{12}H_7 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Phenyl-cymol und 6% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure (KLAGES, *B.* 40, 2371). — Wasserhaltige Krystalle. F: 109—115°.

Chlorid $C_{16}H_{17}O_2ClS = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_{12}H_7 \cdot SO_2Cl$. Blättchen (aus Aceton). F: 173° (K., *B.* 40, 2371).

4. 2-Methyl-5-isopropyl-diphenylmethan-sulfonsäure-(x), [2-Benzyl-cymol]-sulfonsäure-(x) $C_{17}H_{20}O_3S = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_{13}H_9 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Benzyl-cymol und der 5-fachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure (KLAGES, *B.* 40, 2373). — Blättchen. F: 71—72°.

Chlorid $C_{17}H_{19}O_2ClS = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_{13}H_9 \cdot SO_2Cl$. Krystalle (aus Ligroin). F: 134° (K., *B.* 40, 2373).

9. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{13}H_{10}O_3S$.

1. ***Fluoren-sulfonsäure-(2?)***[1] $C_{13}H_{10}O_3S = C_{13}H_9 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure in eine gekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Fluoren in $CHCl_3$ (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* 43, 166). — Sehr leicht in Wasser lösliches Gummi. — Liefert beim

[1]) Bezifferung des Fluorens s. Bd. V, S. 625.

Schmelzen mit Kali zwei isomere Verbindungen $C_{12}H_{10}O_3$ [Trioxydiphenyle (?) $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(OH)_2$], bei 180° und bei 205° schmelzend. — Das Kaliumsalz bildet mikroskopische Krystalle, die sich in warmem Wasser etwas weniger lösen als in kaltem. — $Ba(C_{13}H_9O_3S)_2 + 2H_2O$. Sehr kleine Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd(C_{13}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$.

2. ***Derivat einer Fluoren-sulfonsäure*** $C_{13}H_{10}O_3S = C_{13}H_9 \cdot SO_3H$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.***

2.7-Dibrom-fluoren-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_8O_3Br_2S = C_{13}H_7Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2.7-Dibrom-fluoren (F: 165°) in $CHCl_3$ mit 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* **43**, 172). — Krystalle. F: 142°. — $Ba(C_{13}H_7O_3Br_2S)_2 + 8H_2O$. Krystalle.

2. Sulfonsäuren $C_{14}H_{12}O_3S$.

1. ***Stilben-sulfonsäure-(4)*** $C_{14}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

2-Nitro-stilben-sulfonsäure-(4)-amid $C_{14}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid und Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 150—160° (ULLMANN, GSCHWIND, *B.* **41**, 2292). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + wenig Alkohol). F: 184°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in Wasser. Die Lösung in Natronlauge ist gelb.

2. ***Derivat einer Stilben-sulfonsäure*** $C_{14}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.***

2.4-Dinitro-stilben-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{10}O_7N_2S = (O_2N)_2C_{14}H_9 \cdot SO_3H$. *B.* Durch ½-stdg. Erwärmen von 20 g 2.4-Dinitro-stilben mit 150—200 g konz. Schwefelsäure (ESCALES, *B.* **35**, 4146). — Braune Krystalle (aus Essigester). Sintert bei 70°, zersetzt sich bei 112—120°. Löslich in viel heißem Wasser, Alkoholen, sehr leicht löslich in Aceton, Essigester, schwer löslich oder unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin. Entfärbt kalte alkal. $KMnO_4$-Lösung. — Ammoniumsalz. Krystalle. — $NaC_{14}H_9O_7N_2S$.

3. ***Anthracen-dihydrid-(9.10)-sulfonsäure-(2)*** $C_{14}H_{12}O_3S = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man kocht 3 Tle. Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) einige Stunden mit 5 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7—1,8) und 1 Tl. Phosphor; beim Konzentrieren der Lösung krystallisiert das Natriumsalz der Anthracen-dihydrid-(9.10)-sulfonsäure-(2); man reinigt es durch Lösen in Wasser, Fällen mit NaCl oder Na_2SO_4 und Umkrystallisieren aus 5 Tln. kochendem Wasser (LIEBERMANN, *A.* **212**, 45). Entsteht auch beim Behandeln des Chlorids der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Natriumamalgam und Wasser (MAC HOUL, *B.* **13**, 693). — Die Säure gibt beim Schmelzen mit Kali Anthracen und Anthracendihydrid-(9.10) (L.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine Anthracendisulfonsäure (L.). — $NaC_{14}H_{11}O_3S + H_2O$ (MAC H.). Zollange asbestartige Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser (L.). Löslich in verdünnter siedender Natronlauge (Unterschied und Trennung von anthracensulfonsaurem Natrium) (MAC H.). — $Ca(C_{14}H_{11}O_3S)_2$ (bei 180°) (L.). — $Ba(C_{14}H_{11}O_3S)_2$ (bei 180°) (L.).

10. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{14}H_{10}O_3S$.

1. ***Anthracen-sulfonsäure-(1), Anthracen-α-sulfonsäure*** $C_{14}H_{10}O_3S = C_6H_4\left\{{}^{CH}_{CH}\right\}C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Zinkstaub und Ammoniak (R. E. SCHMIDT, TUST, *B.* **37**, 70; DIENEL, *B.* **38**, 2863). — Liefert beim Schmelzen mit Ätzalkalien α-Anthrol (Bd. VI, S. 702) (R. E. SCH.; D.; BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 873). Durch Destillation des Natriumsalzes der Anthracen-sulfonsäure-(1) mit KCN entsteht das Nitril der Anthracen-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 705) (LIEBERMANN, PLEUS, *B.* **37**, 648). — $Zn(C_{14}H_9O_3S)_2 + 2NH_3 + 1H_2O$. Nadeln. Scheidet mit Wasser Zinkhydroxyd ab (D.).

2. ***Anthracen-sulfonsäure-(2), Anthracen-β-sulfonsäure*** $C_{14}H_{10}O_3S = C_6H_4\left\{{}^{CH}_{CH}\right\}C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen des Chlorids der Anthracen-sulfonsäure-(2) mit 3 Tln. Wasser auf 140° (HEFFTER, *B.* **28**, 2262). Das Natriumsalz der Anthrachinon-

sulfonsäure-(2) liefert bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor (LIEBERMANN, *A.* **212**, 48) oder bei längerem Kochen mit Natriumamalgam und Wasser (L., BISCHOFF, *B.* **13**, 47) das Natriumsalz der Anthracen-sulfonsäure-(2). — *Darst.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Anthracen mit Schwefelsäure von 53° Bé auf 120—135° oder besser mit Alkalidisulfaten auf 140—150° (neben Disulfonsäuren) (Soc. St. Denis, D. R. P. 72226, 77311; *Frdl.* **3**, 195; **4**, 271). Man erwärmt 1 Tl. Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-2 mit $1^1/_2$ Tln. Zinkstaub und 7 Tln. Ammoniak auf dem Wasserbade, bis die zuerst eintretende Rotfärbung verschwunden ist; beim Erkalten krystallisiert das schwer lösliche Natriumsalz der Anthracen-sulfonsäure-(2) in Blättchen (L., *A.* **212**, 57); den Zinkstaub kocht man mit Soda aus, da er schwer lösliches Zinksalz der Anthracen-sulfonsäure-(2) enthält (L., BOLLERT, *B.* **15**, 852). — Blättchen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Äther und $CHCl_3$ (H.). Geht beim Kochen mit roher Salpetersäure in Anthrachinon-sulfonsäure-(2) über (L., *B.* **12**, 1288 Anm. 1). Überführung des Natriumsalzes in das Nitril der Anthracen-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 705) durch Destillation mit Kaliumferrocyanid: L., Bi., *B.* **13**, 47; vgl. L., PLEUS, *B.* **37**, 647. Beim Schmelzen der Säure mit Kali wird β-Anthrol (Bd. VI, S. 702) gebildet (L., *A.* **212**, 49). — Salze: LIEBERMANN, *A.* **212**, 48. $NaC_{14}H_9O_3S + 4H_2O$. Schuppen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in wäßr. Alkohol; wird aus der wäßr. Lösung durch NaCl oder Na_2SO_4 gefällt. — $Ba(C_{14}H_9O_3S)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Kochend gefällt, ist das Salz unlöslich in Wasser. — $Pb(C_{14}H_9O_3S)_2 + 2H_2O$. Beim Fällen einer kochenden Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker fällt ein unlösliches basisches Salz aus; die Mutterlauge scheidet Blätter des neutralen Salzes ab.

Methylester $C_{15}H_{12}O_3S = C_{14}H_9 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und Methylalkohol in der Kälte (HEFFTER, *B.* **28**, 2261). — Gelbliche Blättchen (aus $CHCl_3$). F: 157°. Fast unlöslich in Ligroin. Die Lösungen fluorescieren blau.

Äthylester $C_{16}H_{14}O_3S = C_{14}H_9 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der des Methylesters. — Blättchen. F: 160° (H.).

Chlorid $C_{14}H_9O_2ClS = C_{14}H_9 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man erwärmt ein Gemenge des getrockneten Natriumsalzes der Anthracen-sulfonsäure-(2) mit PCl_5, $POCl_3$ und Eisessig am Rückflußkühler (HEFFTER, *B.* **28**, 2258). — Kanariengelbe Kryställchen (aus Toluol). F: 122°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. — Geht mit CrO_3 + Eisessig in Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid über. Bei der Reduktion mit Zink und Wasser entsteht Anthracen-sulfinsäure-(2).

Amid $C_{14}H_{11}O_2NS = C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen des entsprechenden Chlorids mit alkoh. Ammoniaklösung auf 150° (HEFFTER, *B.* **28**, 2259). — Krystallpulver. F: 261°. Unlöslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol, löslich in Nitrobenzol und Phenol.

x.x.x.x-Tetrabrom-anthracen-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_6O_3Br_4S = C_{14}H_5Br_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der Anthracen-sulfonsäure-(2) und Brom (HEFFTER, *B.* **28**, 2260). — $NaC_{14}H_5O_3Br_4S + 4H_2O$. Hell ledergelbes Pulver. Kaum löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{14}H_5O_2ClBr_4S = C_{14}H_5Br_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Anthracen-sulfonsäure-(2)-chlorid und Brom (HEFFTER, *B.* **28**, 2260). — Grünlichgelbes Pulver (aus Benzol). F: 125°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

3. ***Phenanthren-sulfonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_3S$ = [Strukturformel] $\cdot SO_3H$. *B.* Neben den Phenanthren-sulfonsäuren-(3) und -(9) beim Sulfurieren des Phenanthrens mit konz. Schwefelsäure bei 100°, oder, neben Phenanthren-sulfonsäure-(3) bei 120—130° (WERNER, *A.* **321**, 275). Durch Eintropfen von Chlorsulfonsäure in eine siedende Lösung von Phenanthren in Chloroform, neben Phenanthren-sulfonsäure-(3) (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4004). — Zur Trennung der Phenanthrensulfonsäuren wird das aus 100 g Phenanthren und 120 g konzentrierter reiner Schwefelsäure durch etwa 8-stdg. Erhitzen auf 100° erhaltene Sulfurierungsgemisch in 6 l heißes Wasser gegossen, von unverändert gebliebenem Kohlenwasserstoff abfiltriert und kochend mit $BaCO_3$ neutralisiert; der aus $BaSO_4$ und schwer löslichen Bariumphenanthrensulfonaten bestehende Niederschlag wird mit 12 l heißem Wasser und 300 g konz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, mit 100 g Ferrosulfat und 1—2 g Eisenpulver versetzt, nochmals stark aufgekocht und heiß filtriert; die Operation wird noch einmal wiederholt; beim Einengen scheidet sich das undeutlich krystallinische Ferrosalz der Phenanthren-sulfonsäure-(2) ab; aus dem Filtrat vom Barytniederschlage fällt man mit der nötigen Menge verd. Schwefelsäure alles Barium aus, engt die saure Flüssigkeit auf etwa $1^1/_4$ l ein und versetzt dann mit so viel 50%iger Kalilauge, daß die Flüssigkeit noch schwach sauer reagiert; nach längerem Stehen scheidet sich das Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(3) in blättrigen Krystallen ab; aus der (auf etwa $^3/_4$ l) eingedampften

Mutterlauge krystallisiert bei langsamem Erkalten das Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(9), dessen letzte Reste aus der Mutterlauge in Gestalt des Ferrosalzes gewonnen werden können; man säuert die Mutterlauge zu diesem Zwecke mit verd. Schwefelsäure an und kocht dann mit Eisenpulver, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet; aus dem erkaltenden Filtrat fällt dann das Ferrosalz als schwach gelber Niederschlag aus (WERNER, *A.* **321**, 257). — Nicht krystallisierende Gallerte. — Durch Kalischmelze entsteht 2-Oxy-phenanthren (W.). Durch Destillation des Kaliumsalzes mit Kaliumferrocyanid entsteht das Nitril der Phenanthren-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 706) (W., NEY, *A.* **321**, 328). — $NH_4C_{14}H_9O_3S$. Weiße Blättchen (aus Wasser), leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser; liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 250° Phenanthren (W.). — $KC_{14}H_9O_3S$. Blättchen (aus Wasser), schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (W.; W., KUNZ, *B.* **34**, 2524 Anm. 4). — Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser (W., KU.). — $Pb(C_{14}H_9O_3S)_2 + 2H_2O$ (P., KL.).

Methylester $C_{15}H_{12}O_3S = C_{14}H_9\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(2) und Dimethylsulfat beim Erwärmen (WERNER, *A.* **321**, 274). — Weiße, blau fluorescierende Blättchen (aus Alkohol). F: 96—98°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol.

4. ***Phenanthren-sulfonsäure-(3)***, „*α*-Phenanthrensulfonsäure" $C_{14}H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Isomeren aus Phenanthren und konz. Schwefelsäure bei 100° (GRAEBE, *A.* **167**, 152; WERNER, *A.* **321**, 267) oder besser 120—130° (W.). Neben der Phenanthren-sulfonsäure-(2) beim Eintropfen von Chlorsulfonsäure in eine siedende Lösung von Phenanthren in Chloroform (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4004). Trennung von den Isomeren s. S. 195. — Blättchen aus Benzol; wasserhaltige Krystalle aus Wasser; bildet zwei Hydrate, eines mit $2H_2O$ vom Schmelzpunkt 88—89° und ein zweites mit $1H_2O$ vom Schmelzpunkt 120—121°; schmilzt wasserfrei bei 175—177°; leicht löslich in Wasser (SANDQVIST, *A.* **369**, 105). In heißem Wasser löslicher als in kaltem; Säuren verringern die Löslichkeit in Wasser (GR.). Elektrisches Leitvermögen: SA., *A.* **369**, 107. Die wäßr. Lösung scheidet nach Zugabe heißer KCl-Lösung beim Erkalten das Kaliumsalz ab (W.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung Phthalsäure (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* **11**, 213). Beim Schmelzen mit Kali entsteht 3-Oxy-phenanthren (Bd. VI, S. 705) (W.). Durch Destillation des Natrium- oder Kaliumsalzes mit Kaliumferrocyanid entsteht das Nitril der Phenanthren-carbonsäure-(3) (Bd. IX, S. 706) (JAPP, SCHULTZ, *B.* **10**, 1661; SCH., *A.* **196**, 13; WERNER, KUNZ, *A.* **321**, 323). Physiologische Wirkung: BERGELL, PSCHORR, *H.* **38**, 29. — $NH_4C_{14}H_9O_3S$. Ähnelt sehr dem Kaliumsalz (SA.). — $NaC_{14}H_9O_3S + H_2O$. Krystallkörner; 100 g Wasser lösen bei 20° 1,1 g wasserfreies Salz (SA.). — $KC_{14}H_9O_3S$. Blättchen (W.); sechsseitige Blättchen oder langgestreckte Rechtecke oder Nadeln; 100 g Wasser von 20° lösen 0,342 g Salz; 100 g Wasser lösen bei der Siedetemperatur der gesättigten Lösung 6,94 g Salz (SA.). — $Cu(C_{14}H_9O_3S)_2 + 4H_2O$. Schwachgrüne Schuppen; 100 g Wasser von 20° lösen 0,09 g wasserfreies Salz (SA.). — $AgC_{14}H_9O_3S$. Blättchen; 100 g Wasser von 20° lösen 0,20 g (SA.). — $Mg(C_{14}H_9O_3S)_2 + 4H_2O$. Blätter; 100 g Wasser von 20° lösen 0,116 g wasserfreies Salz (SA.). — $Ca(C_{14}H_9O_3S)_2 + 2H_2O$. Krystallkörner; 100 g Wasser von 20° lösen 0,153 g wasserfreies Salz (SA.). — $Ca(C_{14}H_9O_3S)_2 + 4H_2O$ (aus Wasser). Tafeln; sehr leicht löslich in heißem Wasser, etwas weniger in kaltem, leicht in Alkohol (GRAEBE). — $Ba(C_{14}H_9O_3S)_2$ (bei 160°). Undeutliche Krystalle; leicht löslich in Wasser (GR.). — $Ba(C_{14}H_9O_3S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Körnig krystallinisches Pulver (aus heißem Wasser) (W.; SA., *A.* **369**, 110 Anm.). — $Ba(C_{14}H_9O_3S)_2 + 3H_2O$. Blättchen; 100 g Wasser von 20° lösen 0,03 g wasserfreies Salz (SA.). — $Zn(C_{14}H_9O_3S)_2 + 4H_2O$. Krystallpulver; 100 g Wasser von 20° lösen 0,19 g wasserfreies Salz (SA.). — $Pb(C_{14}H_9O_3S)_2 + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle; löslich in Alkohol, reichlich löslich in kaltem Wasser und nicht viel mehr in heißem (GR.). — $Pb(C_{14}H_9O_3S)_2 + 3H_2O$ (P., KL.; SA.). Körnige Krystallmasse; 100 g Wasser von 20° lösen 0,08 g wasserfreies Salz (SA.). — $Fe(C_{14}H_9O_3S)_2 + 5H_2O$. Schwachgelbes blättriges Krystallpulver; 100 g Wasser von 20° lösen 0,2 g wasserfreies Salz (SA.).

Methylester $C_{15}H_{12}O_3S = C_{14}H_9\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(3) und Dimethylsulfat beim Erwärmen (WERNER, *A.* 321, 269). Aus Phenanthren-sulfochlorid-(3) und Methylalkohol (SANDQVIST, *A.* **369**, 115). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 119—120° (W.), 119° (SA.).

Äthylester $C_{16}H_{14}O_3S = C_{14}H_9\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenanthren-sulfochlorid-(3) und Alkohol (SA., *A.* **369**, 115). — Langgestreckte Blätter oder Nadeln. F: 107—108°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Äther.

Chlorid $C_{14}H_9O_2ClS = C_{14}H_9\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von 4 Tln. PCl_5 auf 3 Tle. fein zerriebenes, mit etwas $POCl_3$ befeuchtetes Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(3) (WERNER, *A.* **321**, 267). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol) oder schwach gelbe Nädelchen

(aus Eisessig). Schmilzt bei 108,5° (W.), bei 110—111° und bisweilen bei 114° (SANDQVIST, *A.* **369**, 113). Leicht löslich in Pyridin (SA.). — Gibt mit Wasser bei 160—170° quantitativ Phenanthren (SA.). Mit PCl_5 entstehen 3-Chlor-phenanthren und ein Dichlorphenanthren (SA.).

Bromid $C_{14}H_9O_2BrS = C_{14}H_9 \cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(3) mit 1 Mol.-Gew. PBr_5 (SA., *A.* **369**, 114). — Hellgelbe Tafeln oder Polyeder (aus Ligroin). F: 140°.

Amid $C_{14}H_{11}O_2NS = C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Chlorids mit konz. Ammoniaklösung oder durch Schütteln der Benzollösung des Chlorids mit konz. Ammoniaklösung (SA., *A.* **369**, 114). — Blätter (aus wäßr. Alkohol). F: 189,5—190°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Wasser.

9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)[1] $C_{14}H_9O_3BrS = C_{14}H_8Br \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen gleicher Teile 9-Brom-phenanthren und konz. Schwefelsäure auf 100°; beim Sättigen des Produktes mit K_2CO_3 scheidet sich das Kaliumsalz ab, während ein isomeres, leicht lösliches Salz in Lösung bleibt (ANSCHÜTZ, SIEMIENSKI, *B.* **13**, 1179). — $KC_{14}H_8O_3BrS$. Kleine Nadeln, schwer löslich in H_2O. — $AgC_{14}H_8O_3BrS$. Kleine Nädelchen. — $Ba(C_{14}H_8O_3BrS)_2$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

5. ***Phenanthren-sulfonsäure-(9)*** „β-Phenanthrensulfonsäure" $C_{14}H_{10}O_3S$. s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Sulfurieren des Phenanthrens mit konz. Schwefelsäure bei 95—100°, neben Isomeren (WERNER, *A.* **321**, 270). Trennung von den Isomeren s. S. 195. — Weiße Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht (W.). Gibt, in wäßr. Lösung mit heißer Kaliumchloridlösung versetzt, beim Abkühlen Krystalle des Kaliumsalzes (W.). — Durch Kalischmelze entsteht Phenanthron (Bd. VI, S. 706) (W.). Das Natriumsalz gibt bei der Destillation mit Kaliumferrocyanid das Nitril der Phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. IX, S. 707) (JAPP, *Soc.* **37**, 83; WERNER, KUNZ, *A.* **321**, 327). — $KC_{14}H_9O_3S$. Nadeln, leicht löslich in warmem Wasser, weniger löslich in alkal. Flüssigkeiten; liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 und Eisessig Phenanthrenchinon (W.). — $Ba(C_{14}H_9O_3S)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Weiße Nadeln (aus heißem Wasser) (W.).

SO_3H

Chlorid $C_{14}H_9O_2ClS = C_{14}H_9 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von 4 g PCl_5 auf 3 g fein gepulvertes Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(9) (WERNER, *A.* **321**, 271). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 125,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Eisessig und Ligroin. Wird in Eisessiglösung durch Wasser bald zersetzt.

2. **[1-Phenyl-naphthalin-dihydrid-(x.x)]-sulfonsäure-(x), Atronol-sulfonsäure-(x)** $C_{16}H_{14}O_3S = C_{16}H_{13} \cdot SO_3H$. *B.* Bei $^1/_4$-stündigem Erwärmen von 1 Vol. Atronol (Bd. V, S. 677) mit 2—3 Vol. konz. Schwefelsäure auf 50° (FITTIG, *A.* **206**, 52). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 130—131°; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{16}H_{13}O_3S)_2 + 2 H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{16}H_{13}O_3S)_2$. Blättchen (aus siedendem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in siedendem.

11. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3S$.

1. **Atronylensulfonsäure** $C_{16}H_{12}O_3S = C_{16}H_{11} \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von α- oder β-Isatropasäure (Bd. IX, S. 958) oder von Isatronsäure (Bd. IX, S. 710) mit 8—10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 90°; man gießt das Produkt in Wasser, löst den entstandenen Niederschlag in verd. Sodalösung und gießt die Lösung in verd. Salzsäure (FITTIG, *A.* **206**, 60). — Große wasserhelle Prismen (aus 50%iger Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 258°. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die wäßr. Lösungen der Salze halten sich nur im Dunkeln, am Sonnenlichte scheiden sie rasch Atroninsulfon (s. u.) ab.

Atroninsulfon $C_{16}H_{10}O_2S$. *B.* Aus der wäßr. Lösung der Salze der Atronylensulfonsäure bei Einw. des Sonnenlichts (FITTIG, *A.* **206**, 62). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Wenig löslich in Wasser und schwer in kaltem Alkohol.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von SANDQVIST (*C.* **1915** I, 675; **1918** II, 1030; *A.* **398**, 125; **417**, 1; *B.* **53**, 168).

2. **[1-Benzyl-naphthalin]-sulfonsäure-(x)** $C_{17}H_{14}O_3S = C_{17}H_{13} \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Benzyl-naphthalin (Bd. V, S. 689) mit einem Gemisch gleicher Teile gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf 140° (MIQUEL, *Bl.* [2] **26**, 5). — Nicht krystallisierbar. Die Salze sind sehr leicht löslich. — $KC_{17}H_{13}O_3S + H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Etwas löslich in Alkohol.

12. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3S$.

1. **Pyrensulfonsäure** $C_{16}H_{10}O_3S = C_{16}H_9 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Schmelzen von Pyrendisulfonsäure mit Kali; die Schmelze färbt sich bald rot; man erhitzt dann noch 5 Minuten und trägt hierauf das Produkt in verd. Schwefelsäure ein; hierbei scheidet sich das Kaliumsalz der Pyrensulfonsäure aus (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* **4**, 249). — $KC_{16}H_9O_3S + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in absol. Alkohol. Verliert im Exsiccator $^1/_2$ H_2O.

2. **Triphenylmethan-α-sulfonsäure** $C_{19}H_{16}O_3S = (C_6H_5)_3C \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) und 35%iger Natriumdisulfitlösung bei längerem Stehen unter Zusatz des gleichen Volumens Alkohol und einiger Tropfen verd. Schwefelsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3016). — Büschelförmige Nädelchen. Ziemlich schwer löslich. — $NaC_{19}H_{15}O_3S + 2H_2O$. Blätter (aus Alkohol). Wird von siedender Salzsäure in Triphenylcarbinol und schweflige Säure gespalten.

3. **4.4'.4''-Trimethyl-triphenylmethan-α-sulfonsäure, Tri-p-tolyl-methan-α-sulfonsäure** $C_{22}H_{22}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot SO_3H$. *B.* Durch Zufügen einiger Tropfen verd. Schwefelsäure zu einer mit 70%iger Natriumdisulfitlösung vermischten alkoh. Lösung des Tri-p-tolyl-carbinols (Bd. VI, S. 723) und Stehenlassen des Gemisches, bis es in Wasser klar löslich geworden ist (MOTHWURF, *B.* **37**, 3158). — Nädelchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, Äther. — $NaC_{22}H_{21}O_3S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Äther, schwer in Alkohol, kaltem Wasser; wird durch längeres Kochen mit Wasser, rascher beim Zusatz von Säuren oder Alkalien zersetzt. — Kupfersalz, Bariumsalz und Bleisalz sind in Wasser sehr wenig löslich.

13. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3S$.

1. **Dinaphthyl-(2.2')-sulfonsäure-(x)** $C_{20}H_{14}O_3S = C_{10}H_7 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von 15 g Dinaphthyl-(2.2') (Bd. V, S. 727) mit 3 g konz. Schwefelsäure auf 200° (SMITH, TAKAMATSU, *Soc.* **39**, 551). — $Ca(C_{20}H_{13}O_3S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und nicht leicht in heißem, unlöslich in Alkohol, Äther. — $Ba(C_{20}H_{13}O_3S)_2 + 2(?)H_2O$. Gleicht in Aussehen und Löslichkeit dem Calciumsalz.

2. **[9-Benzyl-anthracen]-sulfonsäure-(x)** $C_{21}H_{16}O_3S = C_{21}H_{15} \cdot SO_3H$. *B.* Man löst 9-Benzyl-anthracen (Bd. V, S. 728) in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und erwärmt, bis sich beim Vermischen mit Wasser nichts mehr ausscheidet (BACH, *B.* **23**, 1570). — $Ba(C_{21}H_{15}O_3S)_2$. Nädelchen. Die Lösung fluoresciert blauviolett.

B. Disulfonsäuren.

1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6S_2$.

1. **Disulfonsäuren** $C_6H_6O_6S_2$.

1. ***Benzol-disulfonsäure-(1.2), o-Benzoldisulfonsäure*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$. Vgl. auch No. 4 auf S. 203. *B.* Beim Kochen der wäßr. Lösung von 4-Brom-benzol-disulfosäure-(1.2) mit Zinkstaub und Natronlauge (ARMSTRONG, NAPPER, *Chem. N.* **82**, 46). — Natriumsalz. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Platten. Schwer löslich in Wasser.

Dichlorid $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Prismen. F: 143° (A., N.).

Diamid $C_6H_8O_4N_2S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Prismen. F: 252° (A., N.).

4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.2) $C_6H_5O_6BrS_2 = C_6H_3Br(SO_3H)_2$. *B.* Durch Oxydation von Äthylxanthogensäure-[4-brom-2-sulfo-phenyl]-ester $C_6H_3Br(SO_3H) \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (S. 238) mit $KMnO_4$ (ARMSTRONG, NAPPER, *Chem. N.* **82**, 46). — Gibt beim Kochen der wäßr. Lösung mit Natronlauge und Zinkstaub o-Benzoldisulfonsäure.

Dichlorid $C_6H_3O_4Cl_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Prismen. F: 88° (A., N.).

2. ***Benzol-disulfonsäure-(1.3), m-Benzoldisulfonsäure*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$. Vgl. auch No. 4 auf S. 203. *B.* Wird neben geringeren Mengen p-Benzoldisulfonsäure erhalten aus Benzol durch Erhitzen mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure auf 200—245° (KÖRNER, MONSELISE, *G.* **6**, 136; *B.* **9**, 583) oder mit Natriumpolysulfat $NaH_3(SO_4)_2$ (dargestellt durch Erhitzen molekularer Mengen sauren schwefelsauren Natriums und verd. Schwefelsäure) auf 200—240° (LAMBERTS, D. R. P. 113784; *Frdl.* **6**, 62; *C.* **1900** II, 883), sowie aus Benzolsulfonsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (BARTH, SENHOFER, *B.* **8**, 1477, 1482; vgl. BUCKTON, HOFMANN, *A.* **100**, 155; GARRICK, *Z.* **1869**, 550; V. MEYER, MICHLER, *B.* **8**, 674) oder mit Natriumpolysulfat $NaH_3(SO_4)_2$ auf 200—240° (LAMB.). m- und p-Benzoldisulfonsäure entstehen auch beim Einleiten von Benzoldämpfen in konz. Schwefelsäure, die auf 240° erhitzt wird (EGLI, *B.* **8**, 817). Das Dichlorid der m-Benzoldisulfonsäure entsteht durch kurzes Erhitzen von benzolsulfonsaurem Natrium mit Pyrosulfurylchlorid (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* **16**, 483). — *Darst.* Man löst Benzol in dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure, gibt zu der Lösung das gleiche Volumen derselben Säure und erhitzt das Gemenge in einer aufwärts gerichteten Retorte 2—3 Stdn. so stark, daß die Retorte mit weißen Dämpfen erfüllt wird, ohne daß Dämpfe entweichen; man löst das Reaktionsprodukt in Wasser, neutralisiert mit Ätzkalk und koliert; wenn das Filtrat sehr dunkel gefärbt ist, fällt man aus einem Teil der Lösung den Kalk mit Schwefelsäure, kocht mit $PbCO_3$, gibt die Lösung des Bleisalzes zu der übrigen Lösung des benzoldisulfonsauren Calciums und fällt mit H_2S, wobei die Farbstoffe durch das Schwefelblei niedergerissen werden; aus dem Filtrat vom Schwefelblei krystallisiert nach der Fällung des Kalks mit K_2CO_3 beim Eindampfen das m-benzoldisulfonsaure Kalium (HEINZELMANN, *A.* **188**, 159). Zur weiteren Reinigung führt man das Kaliumsalz in das Chlorid über, krystallisiert dieses aus Äther um und stellt aus ihm durch Erhitzen mit Wasser auf 130—140° die freie Säure dar (HEI.). — Um die neben der m-Benzoldisulfonsäure vorkommende p-Benzoldisulfonsäure zu gewinnen, stellt man aus dem Salzgemisch, das in der Mutterlauge des zunächst sich abscheidenden Kaliumsalzes der m-Säure enthalten ist, mit PCl_5 die Chloride dar und krystallisiert das dabei erhaltene Chloridgemisch aus heißem Ligroin um; hierbei scheidet sich das Chlorid der p-Säure als das schwerer lösliche zunächst aus (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 330).

Wasserhaltige, sehr zerfließliche Krystalle; enthält nach dem Trocknen bei 100° noch $2^1/_2$ H_2O, nach dem Trocknen bei 135 noch $^1/_2$ H_2O (BA., SE., *B.* **8**, 1478). — m-Benzoldisulfonsäure gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure über freier Flamme Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 329). Liefert beim Kochen mit konz. Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure 4-Nitro- und 5-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) (HEI.). Liefert beim Erhitzen mit Ätzkali auf 170—180° m-Phenolsulfonsäure (S. 239) (BARTH, SENHOFER, *B.* **9**, 969; DEGENER, *J. pr.* [2] **20**, 313), auf höhere Temperaturen Resorcin (BA., SE., *B.* **8**, 1478, 1483; DEGENER, *J. pr.* [2] **20**, 314). Die Alkalisalze geben beim Erhitzen mit PCl_5 m-Benzoldisulfochlorid (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] **2**, 418; NOELTING, *B.* **8**, 1113; KÖRNER, MONSELISE, *G.* **6**, 139; *B.* **9**, 584). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumamid wird etwas m-Phenylendiamin (Syst. No. 1756) gebildet (JACK., WI., *Am.* **9**, 77). Einw. von KSH-Lösungen auf m-benzoldisulfonsaures Natrium unter Druck: SCHWALBE, *B.* **39**, 3105. m-Benzoldisulfonsäure bildet bei 8—9-stdg. Erhitzen mit Benzol und überschüssigem P_2O_5 im geschlossenen Rohr auf 160—180° 1.3-Bis-phenylsulfon-benzol (Bd. VI, S. 835) (OTTO, *B.* **19**, 2422). Das Kaliumsalz gibt bei der Destillation mit KCN Isophthalonitril (Bd. IX, S. 836) (BA., SE., *A.* **174**, 236; *B.* **8**, 1481; V. ME., MI., *B.* **8**, 673; KÖRNER, MONSELISE, *G.* **6**, 139; *B.* **9**, 584).

$Na_2C_6H_4O_6S_2 + 4H_2O$. Nadeln (KÖ., MO., *G.* **6**, 138; *B.* **9**, 583). Verwendung zum Wasserlöslichmachen von Phenolen: E. FRIEDLÄNDER, D. R. P. 181288; *C.* **1907** I, 1650. — $K_2C_6H_4O_6S_2 + H_2O$ (BA., SE., *B.* **8**, 1479; KÖ., MO.). Monoklin prismatisch (ZENONI, *R. A. L.* [4] **5** I, 378; *Z. Kr.* **20**, 109; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 338). Verliert das Krystallwasser erst bei 230° vollständig (BA., SE.). 100 Tle. siedendes Wasser lösen 105,772 Tle. wasserfreies Salz; unlöslich in absol. Alkohol (KÖ., MO.). — $K_2C_6H_4O_6S_2 + 1^1/_2H_2O$ (V. REICHE, *A.* **203**, 69). — $CuC_6H_4O_6S_2 + 6H_2O$. Blaue Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (KÖ., MO.). — $Ag_2C_6H_4O_6S_2$. Warzen (BA., SE.). — $CaC_6H_4O_6S_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (BA., SE.). — $BaC_6H_4O_6S_2 + 2H_2O$ (BA., SE.; KÖ., MO.). Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (?) (BOERIS, *Z. Kr.* **20**, 527; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 339). 100 Tle. siedendes Wasser lösen 44,24 Tle. wasserfreies Salz (KÖ., MO.). — $ZnC_6H_4O_6S_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (BA., SE.). — $PbC_6H_4O_6S_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln.

Leicht löslich in Wasser (BA., SE.). — $PbC_6H_4O_6S_2 + 2H_2O$ (Kö., Mo.). Rhombisch bipyramidal (BOERIS, *Z. Kr.* **20**, 528; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 339). 100 Tle. Wasser lösen bei 26° 86,2 Tle. wasserfreies Salz (Kö., Mo.).

Dichlorid $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus m-benzoldisulfonsaurem Kalium (KÖRNER, MONSELISE, *G.* **6**, 139; *B.* **9**, 584) oder Natrium (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] **2**, 418; NOELTING, *B.* **8**, 1113) und PCl_5. Aus m-benzoldisulfinsaurem Kalium in Wasser durch Chlor (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 317). Eine weitere Bildung s. bei m-Benzoldisulfonsäure. — *Darst.* Durch 4-stdg. Erhitzen eines innigen Gemisches von 10 Tln. feingepulvertem, bei 240° getrocknetem m-benzoldisulfonsaurem Natrium mit 8 Tln. feingepulvertem PCl_5 auf 130—140° (BOURGEOIS, *R.* **18**, 444). — Prismen (aus Äther). Monoklin prismatisch (KÖBIG, *B.* **19**, 2424; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 340). F: 63° (KÖR., Mo.). $Kp_{1,0}$: 145°; $Kp_{10,5}$: 195°; Kp_{20}: 210,7° (BOU.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (PAZ.; KÖR., Mo., *G.* **6**, 140) oder mit Zink und Salzsäure (BOU.) Dithioresorcin (Bd. VI, S. 834). Gibt mit Zinkstaub unter Wasser m-Benzoldisulfinsäure (PAULY, *B.* **9**, 1595). m-Benzoldisulfochlorid oxydiert β-Thionaphtholnatrium in alkoh. Lösung zu β.β-Dinaphthyldisulfid (Bd. VI, S. 663) (TR., ME., *B.* **35**, 2167). Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° zu m-Benzoldisulfonsäure verseift (HEINZELMANN, *A.* **188**, 160). m-Benzoldisulfochlorid liefert mit einer konz. wäßr. Lösung von Kaliumsulfid bei Wasserbadtemperatur das Kaliumsalz der m-Benzol-bis-thiosulfonsäure (S. 202) neben dem Kaliumsalz der m-Benzoldisulfonsäure (TR., ME., *B.* **35**, 2164; *J. pr.* [2] **68**, 329).

Dibromid $C_6H_4O_4Br_2S_2 = C_6H_4(SO_2Br)_2$. *B.* Aus m-benzoldisulfinsaurem Kalium in wäßr. Lösung beim Hinzufügen von Brom (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 318). — Krystalle (aus Äther). F: 52°.

Diamid $C_6H_8O_4N_2S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus m-Benzoldisulfochlorid und alkoh. (NOELTING, *B.* **8**, 1113) oder konz. wäßr. (KÖRNER, MONSELISE, *B.* **9**, 584; *G.* **6**, 139) Ammoniak. Durch Verreiben von m-Benzoldisulfochlorid mit der 3—4-fachen Menge Ammoniumcarbonat und nachfolgendes mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad (KNOEVENAGEL, LEBACH, *B.* **37**, 4102). — Nadeln (aus Wasser). F: 227° (NOE.), 229° (Kö., Mo.). Schwer löslich in kaltem Wasser (NOE.). — Gibt in Chlorkalklösung beim Ansäuern mit Essigsäure m-Benzoldisulfonsäure-bis-dichloramid (S. 201) (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 155). Liefert mit einer Lösung von unterbromiger Säure (erhalten durch Schütteln von Brom mit Quecksilberoxyd in wäßr. Suspension) m-Benzoldisulfonsäure-bis-dibromamid (S. 201) (CHATT., *Soc.* **87**, 167). Läßt man auf m-Benzoldisulfamid eine Lösung von 7 Mol.-Gew. KOH und 3 Mol.-Gew. Brom in Wasser einwirken, so erhält man das Salz $2C_6H_4(SO_2\cdot NBr_2)_2 + KBr + HBr$, das beim Behandeln mit Silbernitrat das m-Benzoldisulfonsäure-bis-dibromamid liefert (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **8**, 178). Bildet mit Formaldehyd nach Zusatz weniger Tropfen Diäthylamin Methylen-m-benzoldisulfamid (s. u.); beim Erhitzen mit einer wäßr. Lösung von formaldehydschwefligsaurem Natrium im geschlossenen Rohr auf 185—195° entsteht das Natriumsalz der m-benzoldisulfonyl-bis-aminomethylschwefligen Säure (s. u.) (KN., L.).

Bis-methylamid $C_8H_{12}O_4N_2S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Benzoldisulfochlorid und Methylamin (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 159, 161). — Platten (aus Alkohol). F: 132°.

Methylen-m-benzoldisulfamid $C_7H_8O_4N_2S_2 = C_6H_4{<}{SO_2\cdot N:CH_2 \atop SO_2\cdot NH_2}$ oder $C_6H_4{<}{SO_2\cdot NH \atop SO_2\cdot NH}{>}CH_2$. *B.* Aus m-Benzoldisulfamid und Formaldehyd nach Zusatz weniger Tropfen Diäthylamin (KNOEVENAGEL, LEBACH, *B.* **37**, 4104). — Amorph. Zersetzt sich oberhalb 180°. Sehr leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren. — Kaliumsalz. Nadeln.

m-Benzoldisulfonyl-bis-aminomethylschwefligsäure $C_8H_{12}O_{10}N_2S_4 = C_6H_4(SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_3H)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von m-Benzoldisulfamid mit einem Überschuß einer wäßr. Lösung von formaldehydschwefligsaurem Natrium (Bd. I, S. 578) im geschlossenen Rohr auf 185—195° (KN., L., *B.* **37**, 4102). — Die freie Säure ist nicht bekannt. — Das Natriumsalz gibt mit KCN das m-Benzoldisulfonyl-bis-aminoacetonitril (S. 201). — $Na_2C_8H_{10}O_{10}N_2S_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Kaum löslich in absol. Alkohol.

m-Benzoldisulfonyl-bis-aminoessigsäure, m-Benzoldisulfonyl-di-glycin $C_{10}H_{12}O_8N_2S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus m-Benzoldisulfochlorid, Glykokoll und Natronlauge (ROSENGREN, *Acta Univ. Lund.* **30** [1893/4], 2. Abt., Abhandl. V, S. 21; *B.* **27** Ref., 888). Aus m-Benzoldisulfonyl-bis-aminoacetonitril (S. 201) durch Abdampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, LEBACH, *B.* **37**, 4102). — Krystalle (aus Wasser). F: 181° (Zers.) (KN., L.), 188° (RO.). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther (KN., L.). — Ammoniumsalz. Krystallpulver. F: 224—225° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (KN., L.). — Kaliumsalz. Nadeln (KN., L.). — Kupfersalz. Hellblaue Krystalle. Leicht löslich in heißem, ziemlich löslich in kaltem Wasser (KN., L.).

— $CaC_{10}H_{10}O_8N_2S_2 + 3H_2O$ (R.). Krystallaggregate. Leicht löslich in warmem Wasser (R.; KN., L.). — $BaC_{10}H_{10}O_8N_2S_2 + 2^1/_2H_2O$. Undeutliche Krystalle (R.). — Zinksalz. Tafeln. Leicht löslich in heißem, ziemlich löslich in kaltem Wasser (KN., L.).

Diäthylester $C_{14}H_{20}O_8N_2S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absol.-alkoh. Lösung der m-Benzoldisulfonyl-bis-aminoessigsäure unter Kühlung (K., L., *B.* **37**, 4103). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 110° (ROSENGREN, *Acta Univ. Lund.* **30**, 2. Abt., Abhandl. V, S. 23; KN., L.).

Dinitril $C_{10}H_{10}O_4N_4S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN)_2$. *B.* Aus m-benzoldisulfonyl-bis-aminomethylschwefligsaurem Natrium (S. 200) beim Erwärmen mit einer konz. Lösung von Kaliumcyanid (K., L., *B.* **37**, 4102). — Nadeln (aus Wasser). F: 149—150°. Leicht löslich in heißem, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Verhält sich gegen Alkalien wie eine Säure. — Gibt beim Abdampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad m-Benzoldisulfonyl-bis-aminoessigsäure.

m-Benzoldisulfonsäure-bis-methylchloramid, N.N'-Dichlor-N.N'-dimethyl-m-benzoldisulfamid $C_8H_{10}O_4N_2Cl_2S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot NCl \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Benzoldisulfonsäure-bis-methylamid und HOCl (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 158, 161). — Prismen (aus Chloroform). F: 135°. Schwer löslich in Chloroform.

m-Benzoldisulfonsäure-bis-dichloramid, N.N.N'.N'-Tetrachlor-m-benzoldisulfamid $C_6H_4O_4N_2Cl_4S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot NCl_2)_2$. *B.* Aus m-Benzoldisulfamid durch eine wäßr. Lösung von unterchloriger Säure (CH., *Soc.* **87**, 155). — Rhomben (aus Chloroform + Petroläther). F: 128°. Leicht löslich in Chloroform.

m-Benzoldisulfonsäure-bis-methylbromamid, N.N'-Dibrom-N.N'-dimethyl-m-benzoldisulfamid $C_8H_{10}O_4N_2Br_2S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot NBr \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Benzoldisulfonsäure-bis-methylamid in Chloroform mit wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 171). — Blaßgelbe vierseitige Prismen (aus Chloroform). F: 176°. Wenig löslich in Chloroform.

m-Benzoldisulfonsäure-bis-dibromamid, N.N.N'.N'-Tetrabrom-m-benzoldisulfamid $C_6H_4O_4N_2Br_4S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot NBr_2)_2$. *B.* Versetzt man 4 g m-Benzoldisulfamid mit 12 g KOH und 7,8 g Brom, gelöst in 80 g Wasser, so scheidet sich das Salz $2C_6H_4O_4N_2Br_4S_2 + KBr + HBr$ aus; es wird abfiltriert und so lange mit $AgNO_3$ versetzt, als noch AgBr gebildet wird; man filtriert, behandelt das Ungelöste mit Eisessig und fällt die filtrierte Lösung durch Wasser (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **8**, 178). Aus m-Benzoldisulfamid mit wäßr. HOBr-Lösung (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 167). — Gelbe Nadeln, orangegelbe Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt bei 147—150° unter Zersetzung (H., v. D.). Wenig löslich in Chloroform (CH.). — Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit HBr wird Brom ausgeschieden (H., v. D.). — $2C_6H_4O_4N_2Br_4S_2 + KBr + HBr$. Rotgelbe Tafeln (H., v. D.). Beim Behandeln mit einer wäßr. Bariumacetatlösung entsteht eine farblose Verbindung von der Zusammensetzung $BaC_{12}H_8O_8N_4Br_6S_4 + 4H_2O$ (H., v. D.).

N.N-m-Benzoldisulfonyl-hydroxylamin $C_6H_5O_5NS_2 = C_6H_4{<}{SO_2 \atop SO_2}{>}N \cdot OH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt s. bei m-Benzoldisulfinsäure, S. 18.

m-Benzoldisulfhydroxamsäure, N.N'-m-Benzoldisulfonyl-dihydroxylamin $C_6H_8O_6N_2S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot NH \cdot OH)_2$. *B.* Aus m-Benzoldisulfochlorid und Hydroxylamin in Alkohol (ANGELI, ANGELICO, SCURTI, *G.* **33** II, 308). — Krystalle (aus Benzol) mit $^1/_2$ C_6H_6. Schmilzt gegen 152°. — Wird von Alkalien unter Bildung von untersalpetriger Säure (A., A., Sc., *R. A. L.* [5] **11** I, 557; ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** I, 696), von Säuren unter Bildung von Hydroxylamin (A., A., Sc.) gespalten.

4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_5O_6BrS_2 = C_6H_3Br(SO_3H)_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 57) durch Überleiten von SO_3 bis zur Verflüssigung und Erhitzen der erhaltenen Flüssigkeit im geschlossenen Rohr auf 200—220° (V. MEYER, NOELTING, *B.* **7**, 1311). Beim Erhitzen von 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) mit Pyroschwefelsäure und Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 220—240° (P. FISCHER, *B.* **24**, 3805). Aus 4-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (HEINZELMANN, *A.* **190**, 227; ZANDER, A. **198**, 10). — Sehr zerfließliche Nadeln. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160—180° 4-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3) (P. F.). — $K_2C_6H_3O_6BrS_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser (H.). — $Ag_2C_6H_3O_6BrS_2$ (Z.). — $BaC_6H_3O_6BrS_2 + 4H_2O$ (Z.). Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 5,5—6 Tle. wasserfreies Salz (V. M., N.).

Dichlorid $C_6H_3O_4Cl_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) und PCl_5 (V. MEYER, NOELTING, *B.* **7**, 1311; HEINZELMANN, *A.* **190**, 228). — Nadeln oder Blättchen (aus Äther). F: 103° (H.), 103—105° (V. M., N.).

Diamid $C_6H_7O_4N_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen des 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorids mit konz. Ammoniak (HEINZELMANN, *A.* **190**, 228; ZANDER,

A. **198**, 11). — Nadeln (aus Wasser). F: 238° (Z.), 239° (H.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem (H.).

5-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_5O_6BrS_2 = C_6H_3Br(SO_3H)_2$. *B.* Aus diazotierter 5-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3) beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (HEINZELMANN, *A*. **188**, 177). — Hygroskopische Nadeln. — $(NH_4)_2C_6H_3O_6BrS_2$. Nadeln. — $K_2C_6H_3O_6BrS_2 + 4H_2O$ (?). Nadeln. — $BaC_6H_3O_6BrS_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $PbC_6H_3O_6BrS_2 + 2^1/_2H_2O$. Leicht lösliche Säulen.

Dichlorid $C_6H_3O_4Cl_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Warzen. F: 99° (HEI.).

Diamid $C_6H_7O_4N_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Blättchen. F: 245° (HEI.).

2.4.5 oder 4.5.6-Tribrom-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_3O_6Br_3S_2 = C_6HBr_3(SO_3H)_2$. *B.* Aus der bei der Einw. von Brom auf 5-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3) in Wasser entstehenden 2.4- oder 4.6-Dibrom-5-amino-benzol-disulfonsäure-(1.3) durch Austausch von NH_2 gegen Br (HEINZELMANN, *A*. **188**, 183). — $K_2C_6HO_6Br_3S_2$. Säulen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

4-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_5O_8NS_2 = O_2N \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* Neben 5-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) beim Kochen von m-Benzoldisulfonsäure mit konz. Salpetersäure; man verjagt die Salpetersäure auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser, neutralisiert mit Bariumcarbonat und engt die Lösung ein; es scheidet sich zunächst das Bariumsalz der 5-Nitrosäure und dann ein Gemisch der Bariumsalze der 4-Nitrosäure und der 5-Nitrosäure aus; man trennt diese mechanisch und reinigt sie dann durch Umkrystallisieren (HEINZELMANN, *A*. **188**, 161). — Hygroskopische Krystalle. Die Salze sind viel leichter löslich als jene der 5-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3). — $(NH_4)_2C_6H_3O_8NS_2$. — $K_2C_6H_3O_8NS_2 + {}^1/_2H_2O$ (?). — $BaC_6H_3O_8NS_2 + 5H_2O$. Nadeln, die zu Warzen vereinigt sind. — $PbC_6H_3O_8NS_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Dichlorid $C_6H_3O_6NCl_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) beim Erhitzen mit PCl_5 und $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 120° (HEINZELMANN, *A*. **188**, 166). — Braunes Öl. Gibt mit Ammoniak ein braunes, in Wasser unlösliches Harz.

5-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_5O_8NS_2 = O_2N \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* s. bei 4-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3). — Zerfließliche Nadeln. Enthält Krystallwasser; die neutralen Salze sind leicht löslich; saure Salze konnten nicht erhalten werden (H., *A*. **188**, 162). — $(NH_4)_2C_6H_3O_8NS_2$ (H., *A*. **188**, 163). — $K_2C_6H_3O_8NS_2$. Nadeln (H., *A*. **188**, 163). — $Ag_2C_6H_3O_8NS_2$ (H., *A*. **188**, 164). — $CaC_6H_3O_8NS_2 + 2H_2O$. Säulen (H., *A*., **188**, 163). — $BaC_6H_3O_8NS_2 + 4H_2O$. Säulen (H., *A*. **188**, 163). — $BaC_6H_3O_8NS_2 + 5H_2O$. Nadeln (H., *A*. **188**, 163). — $BaC_6H_3O_8NS_2 + 6 H_2O$ (H., *A*. **188**, 163). — $BaC_6H_3O_8NS_2 + Ba(OH)_2 + 15H_2O$ (H., *A*. **190**, 222). — $PbC_6H_3O_8NS_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H., *A*. **188**, 164). — $PbC_6H_3O_8NS_2 + PbO + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (H., *A*. **190**, 223).

Dichlorid $C_6H_3O_6NCl_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) beim Erhitzen mit PCl_5 und $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 120° (H., *A*. **188**, 164). — Krystallisiert aus Toluol in Säulen mit 1 Mol. Toluol, das an der Luft sehr schnell abgegeben wird. F: 96°. — Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf 140° zur Säure verseift.

Diamid $C_6H_7O_6N_3S_2 = O_2N \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen des 5-Nitro-benzol-disulfochlorids-(1.3) mit konz. Ammoniak (H., *A*. **188**, 165). — Blättchen (aus Wasser). F: 242°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzol-bis-thiosulfonsäure-(1.3) $C_6H_6O_4S_4 = C_6H_4(SO_2 \cdot SH)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim 12-stdg. Erhitzen von m-benzoldisulfinsaurem Kalium in konz. wäßr. Lösung mit überschüssigem frisch gefällten Schwefel über freier Flamme (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 329). Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von m-Benzoldisulfochlorid in eine konz. wäßr. Lösung von Kaliumsulfid neben KCl und m-benzoldisulfonsaurem Kalium (T., M., *B*. **35**, 2164; *J. pr.* [2] **68**, 329). — Wird in wäßr. Lösung durch Salzsäure unter Bildung von m-Benzoldisulfinsäure und Schwefel zerlegt (T., M., *B*. **35**, 2167; *J. pr.* [2] **68**, 318). Über die Einw. von Bromwasser auf die Alkalisalze der Benzol-bis-thiosulfonsäure-(1.3) vgl. T., M., *B*. **35**, 2167. — $Na_2C_6H_4O_4S_4$ (T., M., *B*. **35**, 2166). — $K_2C_6H_4O_4S_4$. Nadeln (aus Alkohol + wenig Wasser) (T., M., *J. pr.* [2] **68**, 329). — $Ag_2C_6H_4O_4S_4$. Unlöslich in Ammoniak (T., M., *B*. **35**, 2165).

3. ***Benzol-disulfonsäure-(1.4), p-Benzoldisulfonsäure*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$. Vgl. auch No. 4 auf S. 203. *B.* s. bei m-Benzoldisulfonsäure. — Zerfließliche Krystalle. Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit 3 Tln. Ätzkali auf 170—180° m-Phenolsulfonsäure (S. 239) (BARTH, SENHOFER, *B*. **9**, 969, 974), bei längerer Schmelzdauer und

höherer Temperatur Resorcin (BA., SE., *B.* **8**, 1483; **9**, 974; vgl. GARRICK, *Z.* **1869**, 551). Das Kaliumsalz gibt bei der Destillation mit Kaliumcyanid oder Kaliumferrocyanid Terephthalsäure-dinitril (Bd. IX, S. 846) (GAR.; FITTIG, *A.* **174**, 124; NOELTING, *B.* **8**, 1113; KÖRNER, MONSELISE, *G.* **6**, 135, 141; *B.* **9**, 584). — $K_2C_6H_4O_6S_2 + {}^1/_2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (GAR.). — $K_2C_6H_4O_6S_2 + H_2O$. Blättchen. 100 Tle. siedendes Wasser lösen 66,6 Tle. wasserfreies Salz (K., M.). — $CuC_6H_4O_6S_2 + 4H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser erst bei 140° vollständig. Leicht löslich in Wasser (GAR.). — $CaC_6H_4O_6S_2 + H_2O$ (GAR.). — $BaC_6H_4O_6S_2 + H_2O$. Krystallkrusten. 100 Tle. siedendes Wasser lösen 7,19 Tle. wasserfreies Salz (K., M.). — $ZnC_6H_4O_6S_2 + 4H_2O$. Nadelförmig. Ziemlich leicht löslich in Wasser (GAR.). — $PbC_6H_4O_6S_2 + H_2O$. Körner. 100 Tle. Wasser von 26° lösen 24,9 Tle. Salz (K., M.). — $PbC_6H_4O_6S_2 + 2H_2O$ (GAR.).

Dichlorid $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Dithiohydrochinon (Bd. VI, S. 867) in Eisessig, ohne zu kühlen, mit Chlor und läßt einige Stunden stehen (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2728). Aus p-Phenylen-bis-methylsulfiddijodid (Bd. VI, S. 868, Z. 16 v. u.) in Eisessig durch Einleiten von Chlor (Z., F., *B.* **42**, 2733). Aus p-benzoldisulfonsaurem Kalium beim Erwärmen mit PCl_5 (KÖRNER, MONSELISE, *G.* **6**, 141; *B.* **9**, 584). — Nadeln (aus Chloroform). F: 131° (K., M.), 138° (Z., F.), 139° (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 332). Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol (Z., F.). Ist in siedender Lösung weniger löslich als m-Benzoldisulfochlorid (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 330). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht Dithiohydrochinon (K., M., *G.* **6**, 142), mit Zinkstaub in kaltem Alkohol p-Benzoldisulfinsäure (S. 18) (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 315, 330).

Dibromid $C_6H_4O_4Br_2S_2 = C_6H_4(SO_2Br)_2$. *B.* Aus Dithiohydrochinon und Brom in Eisessig (Z., F., *B.* **42**, 2728). — Nadeln (aus Benzin). F: 148°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Benzol, weniger in Benzin.

Diamid $C_6H_8O_4N_2S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus p-Benzoldisulfochlorid und konz. Ammoniak (KÖRNER, MONSELISE, *G.* **6**, 142; *B.* **9**, 584). — Täfelchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 288°. Wenig löslich in Wasser, noch weniger in Alkohol.

2-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.4) $C_6H_5O_6BrS_2 = C_6H_3Br(SO_3H)_2$. Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, *B.* **39**, 3347. — *B.* Aus 2-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.4) durch Austausch von NH_2 gegen Br (ZANDER, *A.* **198**, 28). — Zerfließliche Nadeln. — $BaC_6H_3O_6BrS_2 + 3H_2O$. Blättchen. Verliert beim Stehen über Schwefelsäure das Krystallwasser (Z.). — $PbC_6H_3O_6BrS_2 + H_2O$. Tafeln (Z.).

Dichlorid $C_6H_3O_4Cl_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.4) bei gelindem Erwärmen mit PCl_5 (ZANDER, *A.* **198**, 29). — Tafeln (aus Äther). F: 104°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

Diamid $C_6H_7O_4N_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid der 2-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.4) durch Erwärmen mit konz. Ammoniak (ZANDER, *A.* **198**, 29). — Blättchen. F: 210°. In kaltem Wasser schwer löslich.

2.5-Dibrom-benzol-disulfosäure-(1.4)-dichlorid $C_6H_2O_4Cl_2Br_2S_2 = C_6H_2Br_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 2.5-Dibrom-dithiohydrochinon-dimethyläther (Bd. VI, S. 869) in Eisessig die zur Bildung eines Tetrajodadditionsproduktes nötige Menge Jod und sättigt dann die Lösung mit Chlor (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2735). — Krystalle (aus Aceton). F: 165°.

2-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.4) $C_6H_5O_8NS_2 = O_2N \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* Durch 1—2-stdg. Kochen des Natriumsalzes der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 72) mit Na_2SO_3 in wäßr. Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 77192; *Frdl.* **4**, 37). — Natriumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4. *Benzoldisulfonsäure-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von o-, m- oder p-Benzoldisulfonsäure abzuleiten sind.*

1.4-Dibrom-benzol-disulfonsäure-(x.x) $C_6H_4O_6Br_2S_2 = C_6H_2Br_2(SO_3H)_2$. *B.* Aus p-Dibrom-benzol und rauchender Schwefelsäure durch längere Einw. bei ziemlich hoher Temperatur, neben 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (BORNS, *A.* **187**, 366). — Säulen. — Gibt bei längerem Kochen mit konz. Salpetersäure eine Dibrom-nitro-benzol-disulfonsäure, die bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine Dibrom-amino-benzol-disulfonsäure (Syst. No. 1924) liefert. — $K_2C_6H_2O_6Br_2S_2$. Nadeln. — $BaC_6H_2O_6Br_2S_2 + 4^1/_2H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

Dichlorid $C_6H_2O_4Cl_2Br_2S_2 = C_6H_2Br_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Bariumsalzes der Säure mit PCl_5 und $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 130° (BORNS, *A.* **187**, 367). — Krystalle (aus Äther). F: 161°. Schwer löslich in Äther, kaum in Petroläther.

Diamid $C_6H_6O_4N_2Br_2S_2 = C_6H_2Br_2(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol; schmilzt nicht bei 240° (BORNS, *A.* **187**, 367).

x-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) $C_6H_5O_8NS_2 = O_2N \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* Man reduziert 3.5-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) (s. u.) durch Schwefelammonium zu Nitro-amino-benzol-disulfonsäure (Syst. No. 1924), behandelt letztere in absol. Alkohol mit salpetriger Säure und kocht die erhaltene Diazoverbindung mit absol. Alkohol (LIMPRICHT, *B.* **8**, 289). — Die Säure krystallisiert nicht. — $PbC_6H_3O_8NS_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln.

3-Chlor-1-nitro-benzol-disulfonsäure-(x.x) $C_6H_4O_8NClS_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. *B.* Beim Eintragen von m-Chlor-nitrobenzol in schwach siedende, rauchende Schwefelsäure (ALLERT, *B.* **14**, 1436). — $K_2C_6H_2O_8NClS_2$. Schuppen. — Bariumsalz. Unlöslich in Wasser. — Bleisalz. Blättchen. Löslich in Wasser.

Dichlorid $C_6H_2O_6NCl_3S_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Behandeln des Kaliumsalzes der 3-Chlor-1-nitro-benzol-disulfonsäure-(x.x) mit PCl_5 (A., *B.* **14**, 1436). — Braune harzige Masse. — Liefert mit Zinn und Salzsäure ein Chlor-amino-disulfhydryl-benzol (Syst. No. 1869).

x-Brom-x-nitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) $C_6H_4O_8NBrS_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br(SO_3H)_2$. *B.* Man reduziert 3.5-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) mit Schwefelammonium zu Nitro-amino-benzol-disulfonsäure (Syst. No. 1924) und tauscht in letzterer NH_2 gegen Brom aus (LIMPRICHT, *B.* **8**, 289, 290). — Tafeln mit $1 H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3.5-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) $C_6H_4O_{10}N_2S_2 = (O_2N)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Bei sehr langem Kochen von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Schwefelsäure und Salpetersäure (D: 1,5) (LIMPRICHT, *B.* **8**, 289). — Die freie Säure ist krystallinisch. Ihre Salze sind leicht löslich. — Wird von Zinn und Salzsäure zu Diamino-benzol-disulfonsäure (Syst. No. 1924), mit Schwefelammonium zu Nitro-amino-benzol-disulfonsäure (Syst. No. 1924) reduziert. — $Na_2C_6H_2O_{10}N_2S_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $K_2C_6H_2O_{10}N_2S_2 + H_2O$. Nadeln. — $CuC_6H_2O_{10}N_2S_2 + 3H_2O$. — $CaC_6H_2O_{10}N_2S_2 + H_2O$. Prismen. — $BaC_6H_2O_{10}N_2S_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $PbC_6H_2O_{10}N_2S_2 + 3H_2O$. Krystallkrusten.

Dichlorid $C_6H_2O_8N_2Cl_2S_2 = (O_2N)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. Schiefe vierseitige Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (LIMPRICHT, *B.* **8**, 289).

Diamid $C_6H_6O_8N_4S_2 = (O_2N)_2C_6H_2(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (LIMPRICHT, *B.* **8**, 289).

2. Disulfonsäuren $C_7H_8O_6S_2$.

1. ***1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(2.4), Toluol-disulfonsäure-(2.4)*** $C_7H_8O_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt allmählich 1 Tl. Toluol in 3—4 Tle. krystallisierte, auf dem Wasserbade geschmolzene Schwefelsäure ein und erhitzt das Gemenge 2 Stdn. auf 150—180°, zuletzt kurze Zeit bis gegen 200° (GNEHM, FORRER, *B.* **10**, 542). Bei 4—5-stdg. Erhitzen von Toluol mit dem fünffachen Gewichte eines Gemisches aus 1 Tl. Phosphorpentoxyd und 2 Tln. konz. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 230° (SENHOFER, *A.* **164**, 126; vgl. KLASON, *B.* **19**, 2890). Beim Einleiten von Toluoldämpfen in Schwefelsäure bei 240°, neben Toluolmonosulfonsäure (GN., *B.* **10**, 1276). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf p-Toluolsulfochlorid (S. 103) (FAHLBERG, *Am.* **1**, 175; *B.* **12**, 1052) bei 140—150° oder auf o-Toluolsulfochlorid (S. 86) bei 135° (FA., *Am.* **2**, 182, 184). Beim Erhitzen von o-toluolsulfonsaurem Barium mit rauchender Schwefelsäure auf 160—170°, ebenso beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure mit stark rauchender Schwefelsäure bei etwa 160° oder mit Chlorsulfonsäure (KLASON, BERG, *B.* **13**, 1171; vgl. BLOMSTRAND, HÅKANSSON, *B.* **5**, 1085). Aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) oder 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) durch Diazotieren, Behandeln der Diazoverbindung mit Kaliumxanthogenat, Verseifen mit alkoh. Kali und Oxydation mit Permanganat, neben 4-Äthylsulfon-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) (S. 258) bezw. 2-Äthylsulfon-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) (S. 254) (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 754, 756). Bei Einw. wäßr. Jodjodkaliumlösung auf das Kaliumsalz der Toluol-disulfinsäure-(2.4) (S. 18) (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 334). Beim Erhitzen von Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit Wasser im geschlossenen Rohr im Wasserbade, neben einer Verbindung $C_{14}H_{12}O_4S_4$ (S. 18) (TR., M.). Aus 6-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.4) (S. 205) in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 776). — Die freie Säure ist dickflüssig (SE., *A.* **164**, 129; BLO., HÅ., *B.* **5**, 1085). — Das Kaliumsalz liefert bei der Behandlung mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure Benzoesäure-disulfonsäure-(2.4) (Syst. No. 1585) (BLO., HÅ., *B.* **5**, 1088; BRUNNER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **78** II, 670). Durch Erhitzen von 1 Tl. des Kaliumsalzes der Toluol-disulfonsäure-(2.4) mit 2 Tln. Kaliumhydroxyd, gelöst in wenig Wasser, auf 200—205° erhält man 2-Oxy-1-methyl-benzol-

CH_3
SO_3H
SO_3H

sulfonsäure-(4) (S. 253), neben wenig Salicylsäure (BRUN., *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **78** II, 665); wendet man einen bedeutenden Überschuß von Ätzkali an, so entsteht 2.4-Dioxy-1-methyl-benzol (Kresorcin) (Bd. VI, S. 872) neben Salicylsäure und geringen Mengen p-Oxy-benzoesäure (SENHOFER, *A.* **164**, 131; BLO., HÅ., *B.* **5**, 1086, 1087; NOELTING, *B.* **19**, 136). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat entsteht 1-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4) (Bd. IX, S. 863) (SE., *A.* **164**, 134). — $(NH_4)_2C_7H_6O_6S_2 + H_2O$. Prismen (KL., *B.* **20**, 355; vgl. BLO., HÅ., *B.* **5**, 1085). — $Na_2C_7H_6O_6S_2 + 7 H_2O$. Prismen (KL., *B.* **20**, 354). — $K_2C_7H_6O_6S_2 + H_2O$. Prismen (SE., *A.* **164**, 128). Verliert das Krystallwasser bei 160—165° (GN., FO., *B.* **10**, 543; vgl. BLO., HÅ., *B.* **5**, 1085). Ist im Wasser nicht so leicht löslich wie das Bariumsalz (GN., FO., *B.* **10**, 543), fast unlöslich in 93—95%igem Alkohol (FA., *Am.* **2**, 182). — $CuC_7H_6O_6S_2 + 8 H_2O$. Prismen (KL., *B.* **20**, 355). — $Ag_2C_7H_6O_6S_2$ (BLO., HÅ., *B.* **5**, 1085; KL., *B.* **19**, 2890). Krystalle. — $MgC_7H_6O_6S_2 + 8 H_2O$. Prismen (KL., *B.* **20**, 355). — $BaC_7H_6O_6S_2 + H_2O$ (WY., BRUCE, *Soc.* **73**, 754; vgl. BLO., HÅ., *B.* **5**, 1085). Nadeln. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 100° (GN., FO., *B.* **10**, 543). 1 Tl. Salz wird bei 17° von 1,33 Tln. Wasser gelöst; unlöslich in Alkohol (BLO., HÅ., *B.* **5**, 1085, 1086). — $ZnC_7H_6O_6S_2 + 8 H_2O$. Prismen (KL., *B.* **20**, 355).

Dichlorid $C_7H_6O_4Cl_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfonsäure-(2.4) mit Phosphorpentachlorid (GNEHM, FORRER, *B.* **10**, 543). Aus einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) (S. 18) und Chlor (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 334). — Prismen (aus Äther). F: 51—52° (BLOMSTRAND, HÅKANSSON, *B.* **5**, 1086), 52° (GN., FO.), 53° (KLASON, BERG, *B.* **13**, 1171), 56° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 754). Leicht löslich in Äther und Benzol (WY., BR.).

Dibromid $C_7H_6O_4Br_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2Br)_2$. *B.* Aus einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) (S. 18) und Bromwasser (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 334). — Krystalle (aus Äther). F: 78°.

Diamid $C_7H_{10}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Toluol-disulfochlorid-(2.4) (s. o.) und wäßr. Ammoniak (GNEHM, FORRER, *B.* **10**, 543; FAHLBERG, *Am.* **2**, 183). — Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 185° (KLASON, BERG, *B.* **13**, 1171), 185—186° (GN., FO.), 186° (BLOMSTRAND, HÅKANSSON, *B.* **5**, 1086), 186—187° (FA., *Am.* **1**, 175; *B.* **12**, 1052). Ziemlich löslich in warmem Wasser (BLO., HÅ.), leicht in Alkohol (KL., *B.* **20**, 355), sehr leicht in Ammoniak (FA., *Am.* **2**, 183). — Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Tl. des Diamids mit 5 Tln. Kaliumpermanganat in Wasser und Hinzufügen von Salzsäure wird Sulfamid-benzoesäuresulfinid $H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3 {<}^{CO}_{SO_2}{>} NH$ (Syst. No. 4333) erhalten, beim Eindampfen der Mutterlauge hinterbleibt Benzoesäure-disulfonsäure-(2.4) (Syst. No. 1585) (FA., *Am.* **2**, 185). Bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung entsteht Benzoesäure-disulfamid-(2.4) (Syst. No. 1585) (FA., LIST, *B.* **21**, 246; vgl. FA., *Am.* **2**, 192), mit Permanganat in saurer Lösung entsteht Benzoesäure-disulfonsäure-(2.4); letztere Säure entsteht auch bei der Oxydation des Diamids mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (FA., *Am.* **2**, 192).

Toluol - bis - sulfaminoessigsäure - (2.4), Toluol - bis - sulfonylglycin - (2.4) $C_{11}H_{14}O_8N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Toluol-disulfochlorid-(2.4) und Glykokoll (Bd. IV, S. 333) (ROSENGREN, *Acta Univ. Lund.* **30** [1893/4], 2. Abt., Abhandl. V, S. 23; *B.* **27** Ref., 888). — F: 185°. Leicht löslich in Wasser.

6-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.4) $C_7H_7O_6ClS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 109) mit rauchender Schwefelsäure (35% Anhydridgehalt) auf 150°, neben wenig 6-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.4) (S. 207) (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 737, 775). — Durch Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung entsteht Toluol-disulfonsäure-(2.4). — $K_2C_7H_5O_6ClS_2 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_7H_5O_6ClS_2 + 6H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2Ba(C_7H_5O_6ClS_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

Dichlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(SO_2Cl)_2$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Rhombisch (POPE, *Soc.* **73**, 776). F: 88°; leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Petroläther (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 776).

2. ***1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(2.5), Toluol-disulfonsäure-(2.5)*** $C_7H_8O_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Bariumsalz entsteht neben dem Bariumsalze der Toluol-disulfonsäure-(3.5) (S. 207) durch drei- bis vierstündiges Erhitzen des wasserfreien Bariumsalzes von 1 Tl. m-Toluolsulfonsäure (S. 94) mit $2^1/_2$ Tln. stark rauchender Schwefelsäure auf 180°; man stellt die Chloride dar, krystallisiert diese aus CS_2 um, führt sie in die Bariumsalze über, verdampft die wäßr. Lösung derselben, und filtriert die in der Wärme zuerst sich abscheidenden Krystalle des Bariumsalzes der Toluol-disulfonsäure-(2.5) ab (KLASON, *B.* **19**, 2888; **20**, 352; vgl. BLOMSTRAND, HÅKANSSON, *B.* **5**, 1085, 1086; vgl. auch WYNNE, BRUCE,

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, SO_3H rechts oben, HO_3S links unten]

Soc. **73**, 738). Man diazotiert 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923), behandelt die erhaltene Diazoverbindung mit alkoh. Kaliumsulfidlösung und oxydiert die entstandene Sulfhydryltoluolsulfonsäure mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur (K., *B.* **20**, 353), oder man setzt die Diazoverbindung mit Kaliumxanthogenat um, verseift und oxydiert mit Permanganat (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 757). Aus 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(2.5) (Syst. No. 1924) durch Diazotieren, Reduktion der Diazoverbindung zum entsprechenden Hydrazin und Behandeln des letzteren mit Kupfersulfat (W., B., *Soc.* **73**, 743). — $K_2C_7H_6O_6S_2 + H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich (K., *B.* **19**, 2888). — $BaC_7H_6O_6S_2 + H_2O$. Krystallpulver. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 100°; 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 3,9 Tle. wasserfreies Salz; ist in warmem Wasser nicht viel löslicher (K., *B.* **19**, 2888).

Dichlorid $C_7H_6O_4Cl_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. Prismen oder Platten (aus Benzol oder aus Benzol + Petroläther). F: 98° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 743, 758; vgl. KLASON, *B.* **19**, 2888). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äthylacetat (W., B.) und CS_2 (K.), schwer in Petroläther (W., B.).

Diamid $C_7H_{10}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot NH_2)_2$. Prismen. F: 224°; schwer löslich in Wasser (KLASON, *B.* **19**, 2888).

4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.5) $C_7H_7O_6ClS_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. *B.* Neben 4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.6) (s. u.) beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 88) mit 20% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 150°; die Säure entsteht auch auf demselben Wege aus 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 95) neben 4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.5) (S. 208) (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 766, 767). Aus 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(2.5) (Syst. No. 1924) durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür (W., B., *Soc.* **73**, 744). — Sehr leicht lösliche Schuppen. — $K_2C_7H_5O_6ClS_2 + 2H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich. — $BaC_7H_5O_6ClS_2 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich.

Dichlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Benzol). F: 144°; schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther (W., B., *Soc.* **73**, 744).

3. ***1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(2.6), Toluol-disulfonsäure-(2.6)*** $C_7H_8O_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.6) (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 771) oder 4-Brom-toluol-disulfonsäure-(2.6) (KORNATZKI, *A.* **221**, 199) durch Behandeln mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung. — $K_2C_7H_6O_6S_2$. Blättchen oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (K.; W., B.). — $BaC_7H_6O_6S_2$. Krystallisiert aus heißer Lösung mit $2H_2O$, bei Temperaturen unter 50° in Nadeln mit $4H_2O$ (W., B.). Äußerst leicht löslich in Wasser (K.; W., B.).

[Formel: CH_3; HO_3S—⟨Benzolring⟩—SO_3H]

Dichlorid $C_7H_6O_4Cl_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. Krystalle (aus Petroläther oder Benzol). Monoklin prismatisch (POPE, *Soc.* **73**, 771; *Z. Kr.* **31**, 134; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 425). F: 86,5° (KORNATZKI, *A.* **221**, 200), 88° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 771). Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, schwer in Petroläther (W., B.).

Diamid $C_7H_{10}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot NH_2)_2$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 260°; schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (KORNATZKI, *A.* **221**, 200).

4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.6) $C_7H_7O_6ClS_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. *B.* Neben 4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.5) (s. o.) beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 88) mit 20% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 150° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 767). — Beim Behandeln mit 2%igem Natriumamalgam in wäßr. Lösung entsteht Toluol-disulfonsäure-(2.6). — $K_2C_7H_5O_6ClS_2$. Schuppen (aus Wasser). — $BaC_7H_5O_6ClS_2 + 3^1/_2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Dichlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl(SO_2Cl)_2$. Krystalle (aus Benzol oder aus Benzol + Petroläther). Monoklin prismatisch (POPE, *Soc.* **73**, 770; *Z. Kr.* **31**, 133; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 426). F: 108°; leicht löslich in Benzol, weniger in Äther, schwer in Petroläther (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 769, 770).

4-Brom-toluol-disulfonsäure-(2.6) $C_7H_7O_6BrS_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br(SO_3H)_2$. *B.* Beim Einleiten von SO_3 in ein Gemenge von gleichen Volumen 4-Brom-toluol und rauchender Schwefelsäure (KORNATZKI, *A.* **221**, 192). — Sehr zerfließliche, blumenkohlartige Krystallmasse. — Beim Behandeln mit 4%igem Natriumamalgam in wäßr. Lösung entsteht Toluol-disulfonsäure-(2.6). Liefert bei längerem Kochen mit höchst konzentrierter Salpetersäure 4.x-Dibrom-x-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 93), 4-Nitro-toluol-disulfonsäure-(2.6) (S. 207), H_2SO_4 und 4-Brom-benzoesäure-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 1585). — $K_2C_7H_5O_6BrS_2 + H_2O$. Nadeln oder Prismen. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_7H_5O_6BrS_2 + 5H_2O$. Prismen oder Nadeln und Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $PbC_7H_5O_6BrS_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Dichlorid $C_7H_5O_4Cl_2BrS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Brom-toluol-disulfonsäure-(2.6) (S. 206) mit Phosphorchlorid (KORNATZKI, *A.* **221**, 194). — Tafeln (aus Äther). Wird bei 92° weich und schmilzt bei 99° unter Zersetzung.

Diamid $C_7H_9O_4N_2BrS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf 4-Brom-toluol-disulfochlorid-(2.6) (KORNATZKI, *A.* **221**, 194). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 260°. Unlöslich in Äther und $CHCl_3$, sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol.

4-Nitro-toluol-disulfonsäure-(2.6) $C_7H_7O_8NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Neben 4.x-Dibrom-x-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 93) und 4-Brom-benzoesäure-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 1585) beim Kochen von 4-Brom-toluol-disulfonsäure-(2.6) mit höchst konzentrierter Salpetersäure (KORNATZKI, *A.* **221**, 198). — $K_2C_7H_5O_8NS_2$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

Wahrscheinlich dieselbe Säure entsteht bei 2-stdg. Erwärmen von Toluol-disulfonsäure-(2.6) (aus 4-Brom-toluol-disulfonsäure-(2.6) und Natriumamalgam) mit konz. Salpetersäure (KORNATZKI, *A.* **221**, 201). — $K_2C_7H_5O_8NS_2$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. — $BaC_7H_5O_8NS_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

4. ***1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(3.4), Toluol-disulfonsäure-(3.4)*** $C_7H_8O_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923), führt die Diazoverbindung durch alkoh. Kaliumsulfidlösung in 4-Sulfhydryl-toluol-sulfonsäure-(3) über und oxydiert letztere durch $KMnO_4$ (KLASON, *B.* **20**, 356), oder man behandelt die aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) erhaltene Diazoverbindung mit Kaliumxanthogenat, verseift mit alkoh. Kaliumcarbonatlösung und oxydiert mit $KMnO_4$ (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 751). — Äußerst leicht löslich. — $K_2C_7H_6O_6S_2 + H_2O$. Leicht lösliche Nadeln (K.). — $BaC_7H_6O_6S_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,15 Tle.; nicht viel mehr löslich in kochendem Wasser (K.).

CH_3 / SO_3H / SO_3H

Dichlorid $C_7H_6O_4Cl_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. Krystallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther, aus Petroläther, Chloroform oder Äther in Schuppen vom Schmelzpunkt 111° (KLASON, *B.* **20**, 356; WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 752), aus verd. Lösungen in Benzol in prismatischen Krystallen mit ½ Mol.-Gew. Benzol vom Schmelzpunkt 70—80° (W., B.).

Diamid $C_7H_{10}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)_2$. F: 235—239° (geringe Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol (KLASON, *B.* **20**, 356).

6-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.4) $C_7H_7O_6ClS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. *B.* In geringer Menge, neben dem Hauptprodukt 6-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.4), beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 109) mit 35% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 150° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 737, 775). Aus 6-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.4) (Syst. No. 1924) durch Diazotieren und Behandeln der Diazoverbindung mit Kupferchlorür (W., B., *Soc.* **73**, 746). — $KC_7H_6O_6ClS_2 + H_2O$. Mikrokrystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser. — $K_2C_7H_5O_6ClS_2 + H_2O$. Prismatische Nadeln. Schwer löslich. — $BaC_7H_5O_6ClS_2 + 2H_2O$. Prismen. Schwer löslich.

Dichlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Chloroform) (POPE, *Soc.* **73**, 747). F: 158°; schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther (W., B., *Soc.* **73**, 747).

5. ***1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(3.5), Toluol-disulfonsäure-(3.5)*** $C_7H_8O_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen des Kaliumsalzes der 4-Jod-toluol-disulfonsäure-(3.5) (S. 208) mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (RICHTER, *A.* **230**, 326; vgl. WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 734, 738). Aus 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1924) sowie aus 2-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1924) durch Diazotieren, Überführen der Diazoverbindung in das entsprechende Hydrazin und Behandeln des letzteren mit Kupfersulfat (WY., B., *Soc.* **73**, 739, 748; vgl. HASSE, *A.* **230**, 295). Durch Erhitzen der Diazoverbindung der 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) mit absol. Alkohol (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2993; vgl. indessen RICHTER, *A.* **230**, 326). Eine weitere Bildung siehe im Artikel Toluol-disulfonsäure-(2.5) (S. 205). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.). — Das Alkalisalz gibt beim Erhitzen mit Kali auf 280—320° 3.5-Dioxy-1-methyl-benzol (Orcin, Bd. VI, S. 882) (N., W.). — $K_2C_7H_6O_6S_2$. Schuppen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Leicht löslich (WY., B.). — $BaC_7H_6O_6S_2 + 3½H_2O$. Prismen (aus Wasser) oder Blättchen (aus Wasser durch Alkohol). Leicht löslich in warmem Wasser (R.).

CH_3 / HO_3S / SO_3H

Dichlorid $C_7H_6O_4Cl_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. Krystalle (aus Äther, Petroläther oder aus Benzol + Petroläther). Monoklin prismatisch (POPE, *Soc.* **73**, 748; *Z. Kr.* **31**, 130; vgl.

Groth, Ch. Kr. **4**, 426). F: 94° (RICHTER, *A.* **230**, 327), 95° (KLASON, *B.* **19**, 2889; WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 748). Ziemlich leicht löslich in Äther, viel weniger in Petroläther (R.).

Diamid $C_7H_{10}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Prismen (aus Wasser). F: 214° (KLASON, *B.* **19**, 2889), 216° (RICHTER, *A.* **230**, 327). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und Alkohol (R.).

2-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.5) $C_7H_7O_6ClS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 95) mit 20% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 150° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 777). Aus 2-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1924) durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür (W., B., *Soc.* **73**, 750, 777). — Nadeln. Sehr leicht löslich. — $K_2C_7H_5O_6ClS_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). — $K_2C_7H_5O_6ClS_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). — $BaC_7H_5O_6ClS_2 + 4^1/_2H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Dichlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(SO_2Cl)_2$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 85°; leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Petroläther (W., B., *Soc.* **73**, 750).

4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.5) $C_7H_7O_6ClS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. *B.* Neben 4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.5) (S. 206) beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 95) mit 20% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 150° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 766). Aus 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1924) durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür (W., B., *Soc.* **73**, 740). — Nadeln. Sehr leicht löslich. — $K_2C_7H_5O_6ClS_2 + 6H_2O$. Rasch verwitternde Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich. — $BaC_7H_5O_6ClS_2 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich.

Dichlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(SO_2Cl)_2$. Krystallisiert aus Benzol mit $^1/_2 C_6H_6$ in monoklinen Prismen (POPE, *Soc.* **73**, 741; *Z. Kr.* **31**, 128; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 426), die bei 78—80° erweichen und bei 80—100° schmelzen, aus Äthylacetat ohne Solvens in tetragonalen (POPE, *Soc.* **73**, 742; *Z. Kr.* **31**, 129) Tafeln, die bei 118° schmelzen (W., B., *Soc.* **73**, 740). Leicht löslich in Äther, Äthylacetat, schwer in Petroläther (W., B.).

2-Brom-toluol-disulfonsäure-(3.5) $C_7H_7O_6BrS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(SO_3H)_2$. *B.* Aus 2-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1924) durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferbromür (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 749; vgl. HASSE, *A.* **230**, 294). — $K_2C_7H_5O_6BrS_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich (W., B.). — $BaC_7H_5O_6BrS_2 + 4H_2O$. Nadeln (W., B.).

Dichlorid $C_7H_5O_4Cl_2BrS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(SO_2Cl)_2$. Nadeln (aus Benzol oder aus Benzol + Petroläther). F: 102°; leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Petroläther (W., B., *Soc.* **73**, 750).

Diamid $C_7H_9O_4N_2BrS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(SO_2 \cdot NH_2)_2$. F: 236—238°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (H., *A.* **230**, 295; vgl. W., B., *Soc.* **73**, 749).

4-Brom-toluol-disulfonsäure-(3.5) $C_7H_7O_6BrS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(SO_3H)_2$. *B.* Aus 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1924) durch Austausch der Aminogruppe gegen Brom (RICHTER, *A.* **230**, 324). — Krystallmasse. — $K_2C_7H_5O_6BrS_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_7H_5O_6BrS_2 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Dichlorid $C_7H_5O_4Cl_2BrS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Petroläther). Erweicht bei 129° und schmilzt bei 133°; leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther (R., *A.* **230**, 324).

Diamid $C_7H_9O_4N_2BrS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 240°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol (R., *A.* **230**, 325).

4-Jod-toluol-disulfonsäure-(3.5) $C_7H_7O_6IS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I(SO_3H)_2$. *B.* Aus 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1924) durch Austausch der Aminogruppe gegen Jod (RICHTER, *A.* **230**, 325). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung entsteht Toluol-disulfonsäure-(3.5). — $K_2C_7H_5O_6IS_2 + 2H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_7H_5O_6IS_2 + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dichlorid $C_7H_5O_4Cl_2IS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I(SO_2Cl)_2$. Prismen. Schmilzt bei 143°, nach dem Erstarren bei 126°; sehr schwer löslich in Äther (R., *A.* **230**, 325).

Diamid $C_7H_9O_4N_2IS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 130—132°; sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (R., *A.* **230**, 326).

3. Disulfonsäuren $C_8H_{10}O_6S_2$.

1. ***1.2-Dimethyl-benzol-disulfonsäure-(3(?).5), o-Xylol-disulfonsäure-(3(?).5)*** $C_8H_{10}O_6S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Man erhitzt das Bariumsalz der o-Xylol-sulfonsäure-(4) (S. 121) mit dem doppelten Gewichte Chlorsulfonsäure 3—4 Stdn.

auf 150° (PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] **46**, 155). — $K_2C_8H_8O_6S_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich. — $BaC_8H_8O_6S_2 + 3H_2O$. — $PbC_8H_8O_6S_2 + 3H_2O$. Prismen.

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. Prismen. F: 79°; löslich in Äther, Chloroform, CS_2 (PF., *J. pr.* [2] **46**, 155).

Diamid $C_8H_{12}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Krystalle. F: 239°; ziemlich schwer löslich in Wasser (PF., *J. pr.* [2] **46**, 155).

2. ***1.3-Dimethyl-benzol-disulfonsäure-(2.4), m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)*** [1]) $C_8H_{10}O_6S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. m-Xylol mit 4 Tln. rauchender krystallisierter Schwefelsäure auf 150° (WISCHIN, *B.* **23**, 3113). Entsteht auch bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf m-Xylol-sulfonsäure-(4) (S. 123) bei 150° (PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] **46**, 152). Bei der Reduktion des Natriumsalzes der 6-Brom-m-xylol-disulfonsäure-(2.4) (s. u.) mit Zinkstaub und Ammoniak (W.). — Zerfließliche Nadeln. Sehr leicht löslich (PF.).

Salze: PF. $(NH_4)_2C_8H_8O_6S_2$. Tafeln. — $NaC_8H_9O_6S_2 + 3H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich. — $K_2C_8H_8O_6S_2 + 2H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich. — $CuC_8H_8O_6S_2$. Gummiartige Masse. — $BaC_8H_8O_6S_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $PbC_8H_8O_6S_2 + 3H_2O$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_6S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_3 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid und Natriumäthylat (PF., *J. pr.* [2] **46**, 153). — Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der m-Xylol-disulfonsäure-(2.4) und PCl_5 (W., *B.* **23**, 3114). — Nadeln (aus Äther) oder Prismen. F: 129° (W.; PF., *J. pr.* [2] **46**, 153). Ziemlich leicht löslich in Äther, Chloroform und CS_2 (PF.). — Bei längerem Erhitzen mit der berechneten Menge PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 180° entsteht 2.4-Dichlor-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 373) (W.).

Diamid $C_8H_{12}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid und Ammoniak (PF., *J. pr.* [2] **46**, 153). — Nadeln (aus Wasser). F: 249° (W., *B.* **23**, 3114; PF.). Schwer löslich in Wasser (PF.).

Bis-äthylamid $C_{12}H_{20}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid und Äthylamin (W., *B.* **23**, 3116). — Nadeln (aus Wasser). F: 135°.

6-Chlor-m-xylol-disulfonsäure-(2.4) $C_8H_9O_6ClS_2 = (CH_3)_2C_6HCl(SO_3H)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 373) und rauchender krystallisierter Schwefelsäure beim Erwärmen (W., *B.* **23**, 3117). — Krystallisiert schlecht.

Dichlorid $C_8H_7O_4Cl_3S_2 = (CH_3)_2C_6HCl(SO_2Cl)_2$. Nadeln (aus Äther). F: 155° (W., *B.* **23**, 3117). — Beim Schmelzen mit Kali entsteht 6-Chlor-2.4-dioxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 911) (W.).

Diamid $C_8H_{11}O_4N_2ClS_2 = (CH_3)_2C_6HCl(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 270° (unkorr.) (W., *B.* **23**, 3117).

6-Brom-m-xylol-disulfonsäure-(2.4) $C_8H_9O_6BrS_2 = (CH_3)_2C_6HBr(SO_3H)_2$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 374) mit rauchender krystallisierter Schwefelsäure (W., *B.* **23**, 3116). — Wird von Zinkstaub und Ammoniak in m-Xylol-disulfonsäure-(2.4) übergeführt.

Dichlorid $C_8H_7O_4Cl_2BrS_2 = (CH_3)_2C_6HBr(SO_2Cl)_2$. Säulen (aus Äther). F: 160° (W., *B.* **23**, 3116). — Beim Schmelzen mit Kali entsteht 6-Brom-2.4-dioxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 911) (W.).

Diamid $C_8H_{11}O_4N_2BrS_2 = (CH_3)_2C_6HBr(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 265° (unkorr.) (W., *B.* **23**, 3116).

3. ***1.3-Dimethyl-benzol-disulfonsäure-(4.6), m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)*** $C_8H_{10}O_6S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Man diazotiert 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (erhalten durch Erhitzen von rohem Xylidin mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 160°), behandelt die Diazoverbindung mit alkoh. Kaliumsulfidlösung und oxydiert die erhaltene Sulfhydryl-m-xylolsulfonsäure mit Kaliumpermanganat (PFANNENSTILL, Dissertation [Lund 1894], S. 24; *B.* **27** Ref., 889).

---

[1]) Dieser Säure wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von POLLAK, LUSTIG, *A.* **433** [1923], 191, sowie von HOLLEMAN, CHOUFOER, *Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.* **33** [1924], 307, die Konstitution einer 1.3-Dimethyl-benzol-disulfonsäure-(4.6) zuerteilt. Unerklärt bleibt dann aber die von WISCHIN, *B.* **23**, 3116, mitgeteilte Bildung dieser Säure aus 6-Brom-m-xylol-disulfonsäure-(2.4) durch Bromentfernung.

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Behandeln des rohen Kaliumsalzes der m-Xylol-disulfonsäure-(4.6) mit PCl_5 (PF., Diss. [Lund 1894], S. 26). — Nadeln oder Prismen (aus Chloroform). F: 131°. Löslich in Äther.

Diamid $C_8H_{12}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Zersetzen des m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorides mit kaustischem Ammoniak (PF., Diss. [Lund 1894], S. 26). — Krystalle. F: 235—240°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, aber nicht so schwer wie das Diamid der m-Xylol-disulfonsäure-(2.4).

4. ***1.4-Dimethyl-benzol-disulfonsäure-(2.6) (?), p-Xylol-disulfonsäure-(2.6) (?)*** $C_8H_{10}O_6S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Vol. p-Xylol-eso-sulfonsäure-chlorid (S. 127) mit 4—5 Vol. rauchender Schwefelsäure (HOLMES, *Am.* **13**, 372; vgl. PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] **46**, 156). — Nadeln. Äußerst löslich in Wasser (H.). — $Ag_2C_8H_8O_6S_2 + H_2O$. Schuppen (H.). — $MgC_8H_8O_6S_2 + 7H_2O$. Amorph. Sehr leicht löslich (H.). — $CaC_8H_8O_6S_2 + 4H_2O$. Sehr leicht lösliche Tafeln (H.). — $BaC_8H_8O_6S_2$ (H.). — $BaC_8H_8O_6S_2 + 3H_2O$ (PF.). — $PbC_8H_8O_6S_2 + 3H_2O$. Amorph (H.).

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der p-Xylol-disulfonsäure-(2.6) (?) mit PCl_5 (PF., *J. pr.* [2] **46**, 156). — Krystalle (aus Petroläther), Prismen (aus Äther oder CS_2). F: 72—74° (H., *Am.* **13**, 373), 74—75° (PF.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig (H.).

Diamid $C_8H_{12}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln des Dichlorides der p-Xylol-disulfonsäure-(2.6) (?) mit gasförmigem Ammoniak (H., *Am.* **13**, 378). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 294—295° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Alkohol, wenig löslich in Eisessig, Chloroform und Äther, leicht in Aceton. — Beim Erhitzen von 20 g des Diamides mit 48 g $KMnO_4$ und 10 g KOH in $2^1/_2$ l Wasser auf dem Wasserbade entsteht 4-Methyl-benzoesäure-disulfamid-(3.5) (?) (Syst. No. 1585a).

4. 1.3.5-Trimethyl-benzol-disulfonsäure-(2.4), Mesitylen-eso-disulfonsäure

$C_9H_{12}O_6S_2 = (CH_3)_3C_6H(SO_3H)_2$. *B.* Man erwärmt die Lösung von 1 Tl. Mesitylen (Bd. V, S. 406) in 10 Tln. rauchender Schwefelsäure 2—3 Tage lang auf 30—40°, indem man gleichzeitig alle 10 Stdn. kleine Mengen Phosphorpentoxyd (im ganzen 3—4 Tle.) einträgt; man verdünnt mit Wasser, sättigt mit Bleicarbonat, filtriert, dampft das Filtrat zur Trockne und entzieht dem so erhaltenen Bleisalz durch Alkohol etwa beigemengtes Salz der Mesitylen-eso-monosulfonsäure (S. 135) (BARTH, HERZIG, *M.* **1**, 808). — Sehr leicht zerfließliche Nadeln. — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen fast quantitativ Mesitylen. Mit Bromwasser erhält man einen Niederschlag von eso-Dibrom-mesitylen (Bd. V, S. 408). Beim Schmelzen mit Kali auf 250° entsteht quantitativ 2-Oxy-mesitylensäure (Bd. X, S. 265). — $Na_2C_9H_{10}O_6S_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. — $K_2C_9H_{10}O_6S_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus 80—90%igem Alkohol). — $CuC_9H_{10}O_6S_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Grünliche Nadeln. Zersetzt sich bei 120—130° unter Schwärzung. — $BaC_9H_{10}O_6S_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 115° unter Bräunung.

5. Disulfonsäuren $C_{10}H_{14}O_6S_2$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyl-benzol-eso-disulfonsäure, Cymol-eso-disulfonsäure*** $C_{10}H_{14}O_6S_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. *B.* Aus p-Cymol (Bd. V, S. 420) und stark rauchender Schwefelsäure; man bindet an Baryt, entfernt das zunächst auskrystallisierende Salz der p-Cymolmonosulfonsäure und versetzt die Mutterlauge mit absol. Alkohol, wodurch das Salz der Disulfonsäure flockig gefällt wird (KRAUT, *A.* **192**, 226). — $BaC_{10}H_{12}O_6S_2 + H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (K.), fast unlöslich in kaltem Alkohol (CLAUS, *B.* **14**, 2140).

2-Nitro-cymol-eso-disulfonsäure $C_{10}H_{13}O_8NS_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H(CH_3)(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Vermischen von 1 Tl. 2-Nitro-cymol (Bd. V, S. 424) mit 2 Tln. Chlorsulfonsäure (LEONE, *G.* **11**, 512). — $BaC_{10}H_{11}O_8NS_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, völlig unlöslich in absol. Alkohol. — $PbC_{10}H_{11}O_8NS_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln.

2. ***1.2.4.5-Tetramethyl-benzol-disulfonsäure-(3.6), Durol-eso-disulfonsäure*** $C_{10}H_{14}O_6S_2 = (CH_3)_4C_6(SO_3H)_2$. *B.* Beim Schütteln von Durol (Bd. V, S. 431) mit stärkster rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* **19**, 1217). — Krystalle. — Beim Destillieren der Lösung der Säure im Wasserdampfstrom oder beim Erhitzen ihrer Salze mit Salzsäure auf 170° wird Durol erhalten.

Diamid $C_{10}H_{16}O_4N_2S_2 = (CH_3)_4C_6(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt über 310°; sehr schwer löslich in siedendem Alkohol (J., *B.* **19**, 1217). — Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° entsteht Durol (J.).

3. ***Disulfonsäure des Kohlenwasserstoffes** $C_{10}H_{14}$ **aus Naphthalin*** (Bd. V, S. 433, No. 29), ***Hexahydronaphthalindisulfonsäure (?), deren Kaliumsalz in Alkohol löslich ist*** $C_{10}H_{14}O_6S_2 = C_{10}H_{12}(SO_3H)_2$. *B.* Beim Eintragen von 40 g des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{14}$ aus Naphthalin in ein Gemisch aus 200 g rauchender Schwefelsäure und 200 g SO_3, neben einer isomeren Säure (s. u.); man trennt die Kaliumsalze mit Alkohol (Agrestini, *G.* **12**, 496). — $K_2C_{10}H_{12}O_6S_2$ (bei 105°). Warzen. Löslich in Alkohol.

4. ***Disulfonsäure des Kohlenwasserstoffs** $C_{10}H_{14}$ **aus Naphthalin*** (Bd. V, S. 433, No. 29), ***Hexahydronaphthalindisulfonsäure (?), deren Kaliumsalz in Alkohol unlöslich ist*** $C_{10}H_{14}O_6S_2 = C_{10}H_{12}(SO_3H)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $K_2C_{10}H_{12}O_6S_2 + 1^1/_2H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 105°; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (A., *G.* **12**, 497).

6. Disulfonsäuren $C_{12}H_{18}O_6S_2$.

1. ***1-Äthyl-x-tert.-butyl-benzol-eso-disulfonsäure*** $C_{12}H_{18}O_6S_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_2(C_2H_5)(SO_3H)_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 1-Äthyl-x-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 446) mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Baur, *B.* **27**, 1613).

Diamid $C_{12}H_{20}O_4N_2S_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_2(C_2H_5)(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem scharf getrockneten Natriumsalz der 1-Äthyl-x-tert.-butyl-benzol-eso-disulfonsäure durch Einw. von PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Ammoniak (B., *B.* **27**, 1613). — Säulen (aus 55%igem Alkohol). F: 228—229°.

2. ***1.3-Dipropyl-benzol-eso-disulfonsäure*** $C_{12}H_{18}O_6S_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Man behandelt das aus Propylbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 100° entstehende Gemisch von Benzol, 1.3-Dipropyl-benzol (Bd. V, S. 446) und 1.4-Dipropyl-benzol mit dem doppelten Volumen rauchender Schwefelsäure, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, sättigt mit Bleicarbonat und dampft stark ein; aus dem beim Erkalten sich ausscheidenden Salzgemisch zieht man das Bleisalz der 1.3-Dipropyl-benzol-eso-disulfonsäure durch kaltes Wasser aus (Heise, *B.* **24**, 769). — Zerfließliche Tafeln. — Kaliumsalz. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_{12}H_{16}O_6S_2 + 1^1/_2H_2O$. Täfelchen. Leicht löslich in Wasser. — $PbC_{12}H_{16}O_6S_2 + 1^1/_2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser.

Diamid $C_{12}H_{20}O_4N_2S_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C_6H_2(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Nadeln. F: 195° (H.).

2. Disulfonsäure $C_nH_{2n-10}O_6S_2$.

Disulfonsäure $C_{12}H_{14}O_6S_2 = C_{12}H_{12}(SO_3H)_2$ eines Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{14}$ aus dem Erdöl von Balachany (Baku) vgl. Bd. V, S. 524, Z. 3. v. o.

3. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6S_2$.

Disulfonsäuren $C_{10}H_8O_6S_2$.

1. ***Naphthalin-disulfonsäure-(1.2)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$. *B.* Man läßt auf diazotierte Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) äthylxanthogensaures Kalium einwirken, zersetzt das Reaktionsprodukt durch Erwärmen und verseift es durch Alkalien; die unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs erhaltene Verbindung $HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ oxydiert man mit alkalischer Permanganatlösung (Bayer & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 421; Armstrong, Wynne, *Chem. N.* **67**, 299). Durch Oxydation von Naphthalinsulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1591) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (Gattermann, *B.* **32**, 1156). Gibt mit PCl_5 ein Anhydrid $C_{10}H_6O_5S_2$ (F: 198°) (Syst. No. 2952) (A., W.; G.). — $K_2C_{10}H_6O_6S_2 + {}^2/_3H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (A., W.).

2. ***Naphthalin-disulfonsäure-(1.3)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Wasserstoff (Armstrong, Wynne, *Chem. N.* **61**, 92; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 57910; *Frdl.* **2**, 252), ebenso aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (A., W., *Chem. N.* **62**, 163). — Liefert beim Verschmelzen mit Ätzalkalien bei 200—220° Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (B. A. S. F.). Gibt beim Erhitzen mit 3—4 Tln. KOH auf 280—300° 1.3 x-Trioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 1134) (A., W., *Chem. N.* **62**, 175). Liefert beim Erhitzen mit 60%iger Natronlauge auf 150° bis 300° o-Toluylsäure (Bd. IX, S. 462) (Kalle & Co., D. R. P. 79028; *Frdl.* **4**, 147). —

$K_2C_{10}H_6O_6S_2 + 2H_2O$. Sehr lösliche Prismen (A., W., *Chem. N.* **61**, 92). — $BaC_{10}H_6O_6S_2 + 4H_2O$. Hält bei 270° noch $1\frac{1}{2}H_2O$; sehr löslich in Wasser (A., W., *Chem. N.* **61**, 92).

Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Nadeln (aus Petroläther), Prismen (aus Benzol). F: 137° (A. W., *Chem. N.* **61**, 93; **62**, 163), 138° (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1197). — Gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.3-Dichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **61**, 93).

6-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (Syst. No. 1924) durch Ersatz von NH_2 durch Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (A., W., *Chem. N.* **62**, 163). Entsteht wahrscheinlich auch aus 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und rauchender Schwefelsäure bei 100° (A., W., *Chem. N.* **62**, 165). — Kaliumsalz. Krystalle (A., W., *Chem. N.* **62**, 164).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Benzol + Petroläther), prismatische Nadeln (aus Eisessig). F: 156° (A., W., *Chem. N.* **62**, 164). — Beim 2-stdg. Erhitzen mit der theoretischen Menge PCl_5 auf 175° entsteht 1.3.6-Trichlor-naphthalin und 4.7-Dichlor-naphthalin-sulfochlorid-(2) (S. 182), während 50% des Ausgangsmaterials unangegriffen bleiben (A., W., *Chem. N.* **62**, 164; **76**, 68).

7-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Neben anderen Produkten, bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf β-Chlor-naphthalin bei 160—180° (ARNELL, Dissertation [Upsala 1889], S. 23). Aus 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) oder 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und $H_2S_2O_7$ (ARM., W., *Chem. N.* **62**, 164). Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) durch Ersatz von NH_2 durch Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (ARM., W., *Chem. N.* **61**, 93).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 7-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) und PCl_5 (ARNELL, Dissert. [Upsala 1889], S. 23). — Nadeln. F: 169—170° (ARN.), 170° (ARM., W., *Chem. N.* **61**, 93; **62**, 164). — Beim Erhitzen mit der theoretischen Menge PCl_5 auf 175° entstehen 1.3.7-Trichlor-naphthalin (ARM., W., *Chem. N.* **61**, 93; **62**, 165; **76**, 69), 4.6-Dichlor-naphthalin-sulfochlorid-(2) (S. 182) und 3.7-Dichlor-naphthalin-sulfochlorid-(1) (S. 162), während 50% des Ausgangsmaterials unangegriffen bleiben (ARM., W., *Chem. N.* **76**, 69).

3. ***Naphthalin-disulfonsäure-(1.4)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$. *B.* Aus [Dinaphthyl-(1)-disulfid]-disulfonsäure-(4.4') (S. 273) und alkal. $KMnO_4$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 421; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **67**, 299). Aus Naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1591) und alkal. $KMnO_4$-Lösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1156). — $K_2C_{10}H_6O_6S_2 + 1\frac{1}{3}H_2O$ (aus Wasser). Nädelchen. Leicht löslich (A., W.).

Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2$ $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Tafeln. F: 160°; leicht löslich in Benzol (A., W.).

Diamid $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 273° (G.).

5-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.4) $C_{10}H_7O_8NS_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Nitrieren von Naphthalin-disulfonsäure-(1.4) mit Salpeterschwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 70857; *Frdl.* **3**, 426; GATTERMANN, *B.* **32**, 1156). — Gibt mit $SnCl_2$ und Salzsäure Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.8) (B. & Co.; G.). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (B. & Co.).

4. ***Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)***, „γ-Naphthalindisulfonsäure" $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ [1]). *B.* Entsteht neben Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) beim Sulfurieren von Naphthalin mit der 5-fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 23% SO_3-Gehalt unter Kühlung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 45776; *Frdl.* **2**, 253; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **55**, 136; EWER & PICK, Patentanmeldung E. 2619 [1889]; *Frdl.* **2**, 245). Bildet sich, wenn man eine Schwefelkohlenstofflösung von 1 Tl. Naphthalin in 2 Tle. Chlorsulfonsäure ohne Kühlung eintropfen läßt (A., *Soc.* **24**, 174; *B.* **15**, 205; *Chem. N.* **54**, 255; BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **20**, 938). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Wasserstoff (A., W., *Chem. N.* **62**, 163). — Läßt sich in Form des in NaCl-Lösung schwer löslichen sauren Natriumsalzes sehr leicht isolieren (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 2574). — Blättchen. Die Lösung schmeckt bitter adstringierend (ERDMANN, NIESZYTKA, *A.* **361**, 170). — Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) gibt, in Schwefelsäuremonohydrat gelöst, beim Sulfurieren mit 67% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) (S. 228) (ER., *B.* **32**, 3188). Gibt durch Verschmelzen mit Alkalien bei 160—190° Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 273) (Ew. & P., D. R. P. 41934; *Frdl.* **1**, 398), bei 220—260° (Ew. & P.) oder bei 300° (A., W., *Chem. N.* **55**,

[1]) Über Darstellung und Eigenschaften der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5), -(1.6), -(2.6) und -(2.7) vgl. ferner nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910]: FIERZ-DAVID, HASLER, *Helv. chim. Acta* **7**, 1133.

136; BER., S.; BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 106) 1.5-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 980). — Salze[1]). Saures Natriumsalz. In NaCl-Lösung schwer löslich (F., K.). — $Na_2C_{10}H_6O_6S_2 + 2H_2O$. Schuppen (A., W., *Chem. N.* **61**, 93). — $K_2C_{10}H_6O_6S_2 + 2H_2O$. Prismatische Nadeln (A., W., *Chem. N.* **61**, 93). — $BaC_{10}H_6O_6S_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln (A., W., *Chem. N.* **61**, 93). — $Ce_2(C_{10}H_6O_6S_2)_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 180°; 100 g Wasser lösen bei 15° 0,51 g, bei 100° 3,88 g Salz; 100 g Methylalkohol lösen bei 15° 0,04 g, 100 g Äthylalkohol bei 15° 0,01 g Salz (ER., N., *A.* **361**, 170, 188).

Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Benzol). F: 183°; gibt mit PCl_5 1.5-Dichlor-naphthalin (ARMSTRONG, *B.* **15**, 205; A., WYNNE, *Chem. N.* **61**, 93; **62**, 163).

2-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) durch Ersatz von NH_2 durch Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (A., W., *Chem. N.* **62**, 164).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Benzol). F: 158°; gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.2.5-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **62**, 164).

4-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (A., W., *Chem. N.* **62**, 163).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Blättchen (aus Petroläther + Benzol). F: 135°; gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.4.5-Trichlor-naphthalin (A., W.).

3.8-Dichlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_6O_6Cl_2S_2 = C_{10}H_4Cl_2(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.6)-disulfonsäure-(4.8) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor nach dem SANDMEYERschen Verfahren (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1980). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (Kp: 180—200°) 1.6-Dichlor-naphthalin. — $NaC_{10}H_5O_6Cl_2S_2$ (bei 105°). Nadeln. — $Ag_2C_{10}H_4O_6Cl_2S_2$. Nadeln. Leicht löslich.

3-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_7O_8NS_2 = O_2N\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Naphthalin-disulfonsäure-(1.5), neben 4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (CASSELLA & Co., D. R. P. 65997; *Frdl.* **3**, 444). — Läßt sich durch Eisen und Essigsäure zur entsprechenden Naphthylamindisulfonsäure (Syst. No. 1924) reduzieren. — Natriumsalz. Hellgelbe büschelförmige Nadeln.

4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_7O_8NS_2 = O_2N\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Nitrierung von Naphthalin-disulfonsäure-(1.5), neben 3-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (CASSELLA & Co., D. R. P. 65997; *Frdl.* **3**, 444; vgl. Akt.-Ges. für Anilinf., D. R. P. 45776; *Frdl.* **2**, 253). — Natriumsalz und Kaliumsalz sind leichter löslich als die entsprechenden Salze der 3-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (C. & Co.).

3.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Durch Nitrieren von Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (KALLE & Co., D. R. P. 72665; *Frdl.* **3**, 481; vgl. FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1980, 2574). — Liefert durch Reduktion die entsprechende Naphthylendiamindisulfonsäure (Syst. No. 1924) (K. & Co.) — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

5. ***Naphthalin-disulfonsäure-(1.6)***, „δ-Naphthalindisulfonsäure" $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ [2]). *B.* Entsteht neben Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) beim Sulfurieren von Naphthalin mit der 5-fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 23% SO_3-Gehalt unter Kühlung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 45776; *Frdl.* **2**, 253; BERNTHSEN, *B.* **22**, 3327; vgl. SCHULTZ, *B.* **23**, 77). Neben Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) und -(2.7) (MERZ, EBERT, *B.* **9**, 592) beim Erhitzen von Naphthalin mit konz. Schwefelsäure auf 160° (ARMSTRONG, *B.* **15**, 204). Zerlegung des Gemisches der Calciumsalze der drei Disulfonsäuren durch partielle Ausfällung mit Kochsalz: LANDSHOFF & MEYER, D. R. P. 48053; *Frdl.* **2**, 243. Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) entsteht auch beim Erhitzen von Naphthalin-sulfonsäure-(2) (S. 171) mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (EWER & PICK, D. R. P. 45229; *Frdl.* **2**, 244). Aus dem Kaliumsalz der Naphthalin-sulfonsäure-(2) und 3 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure auf dem Wasserbade (A., WYNNE, *Chem. N.* **54**, 255). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) und -(4.7) mittels der Hydrazinmethode (A., W., *Chem. N.* **61**, 94). Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.6) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Wasserstoff (A., W., *Chem. N.* **62**, 164). Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.7) durch Austausch von NH_2 gegen Wasserstoff (A., W., *Chem. N.* **63**, 124). — Bei der Einw. von Brom entsteht

---

[1]) Über die Salze der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) und -(1.6) vgl. ferner nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910]: FIERZ-DAVID, HASLER, *Helv. chim. Acta* **7**, 1138: WIDMER, *Z. Kr.* **60**, 184.

[2]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 212.

5.8-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(2) (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 58; vgl. A., W., *Chem. N.* **54**, 256). Liefert, mit 4—5 Tln. Alkali bei 220—230° verschmolzen, 1.6-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 981) (Ew. & P.). — Salze[1]). $Na_2C_{10}H_6O_6S_2 + 7H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (A., W., *Chem. N.* **54**, 256; **61**, 93). — $K_2C_{10}H_6O_6S_2 + H_2O$. Körnige Masse mikroskopischer Nadeln. In Aussehen und Löslichkeit dem Kaliumsalz der Naphthalin-sulfonsäure-(2) sehr ähnlich (A., W., *Chem. N.* **54**, 256; **61**, 93). — $BaC_{10}H_6O_6S_2 + 4H_2O$. Körnige Masse mikroskopischer Nadeln. In Aussehen und Löslichkeit dem Bariumsalz der Naphthalin-sulfonsäure-(2) sehr ähnlich (A., W., *Chem. N.* **45**, 256; **61**, 93). — $Ce_2(C_{10}H_6O_6S_2)_3 + 4H_2O$. Verliert das Krystallwasser leicht im Exsiccator und beim Erhitzen; 100 g Wasser lösen bei 15° 31,48 g, bei 100° 126,6 g; 100 g Methylalkohol lösen bei 15° 19,44 g, 100 g Äthylalkohol bei 15° 9,84 g (ERDMANN, NIESZYTKA, *A.* **361**, 176, 188).

Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Benzol), die an der Luft bald trübe werden. F: 129° (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1197), 127° (A., W., *Chem. N.* **61**, 93; **62**, 164). — Gibt mit PCl_5 1.6-Dichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **62**, 164).

2-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen des Kaliumsalzes der 2-Diazo-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) in eine Lösung von CuCl in konz. Salzsäure (FORSLING, *B.* **21**, 3497; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 164). — $K_2C_{10}H_5O_6ClS_2 + 5H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser; verliert über Schwefelsäure 3 Mol.-Gew., bei 100° alles Krystallwasser (F.).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 2-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) mit PCl_5 (F., *B.* **21**, 3498). — Prismen (aus Chloroform), Tafeln (aus Benzol). Monoklin prismatisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 268; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 397). F: 124,5—125° (A., W., *Chem. N.* **62**, 164), 124,5°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin (F.). — Liefert mit PCl_5 1.2.6-Trichlor-naphthalin (A., W.; vgl. F.).

3-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und $H_2S_2O_7$ bei 100° (A., W., *Chem. N.* **62**, 165). Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.7) (Syst. No. 1924) durch Ersatz von NH_2 durch Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (A., W., *Chem. N.* **63**, 124).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Nadeln. F: 174°; gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.3.6-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **62**, 165). Läßt sich durch mehrstündiges Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 250—270° in β-Chlor-naphthalin überführen (A., W., *Chem. N.* **63**, 124).

4-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) und rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 bei 100° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 94). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (A., W.). — Durch Erhitzen mit Natronlauge auf 200—210° entsteht Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 279) (OEHLER, D. R. P. 74744; *Frdl.* **3**, 435).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Prismen. F: 107°; sehr leicht löslich in Benzol; gibt mit PCl_5 1.4.6-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **61**, 94).

8-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 94).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 110° (A., W., *Chem. N.* **61**, 94). — Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 160° entsteht 4.5-Dichlor-naphthalin-sulfochlorid-(2) (S. 182), beim Erhitzen mit PCl_5 auf 170° oder für sich allein auf 200—230° entsteht 1.3.8-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **76**, 70).

3.8-Dichlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_6O_6Cl_2S_2 = C_{10}H_4Cl_2(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.6)-disulfonsäure-(3.8) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1982). — Liefert mit verd. Schwefelsäure bei 180—200° 1.6-Dichlor-naphthalin. — $Na_2C_{10}H_4O_6Cl_2S_2$.

8-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_7O_8NS_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Nitrieren von Naphthalin-disulfonsäure-(1.6), neben (nicht isolierter) 3-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1535; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf. D. R. P. 45776; *Frdl.* **2**, 253; EWER & PICK, D. R. P. 52724; *Frdl.* **2**, 255; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **63**, 124; BERNTHSEN, *B.* **22**, 3328; SCHULTZ, *B.* **23**, 77). — Liefert bei der Reduktion die entsprechende Naphthylamindisulfonsäure (Syst. No. 1924) (A. G. f. A.; E. & P.; B.). Beim Kochen des Kaliumsalzes mit konz. Natronlauge entsteht 4-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5) (S. 334) (F.). — $K_2C_{10}H_5O_8NS_2$. Gelbe Nadeln (F.).

---

[1]) Vgl. hierzu Anmerkung 1 auf S. 213.

3.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Durch Nitrieren von Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1980, 2574). Durch Nitrieren von 8-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (F., K.). — Liefert bei der Reduktion die entsprechende Naphthylendiamindisulfonsäure (Syst. No. 1924).

6. ***Naphthalin-disulfonsäure-(1.7)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$. *B.* Man behandelt diazotierte Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit äthylxanthogensaurem Kalium, verseift und oxydiert das Produkt mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **67**, 299). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (A., W., *Chem. N.* **62**, 162) oder Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.5) (A., W., *Chem. N.* **73**, 55) nach der Hydrazinmethode.

Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Nadeln oder Platten. F: 122,5°; gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.7-Dichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **62**, 162).

3-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.7) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Entsteht neben viel 7-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) aus 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) und rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei 100° (A., W., *Chem. N.* **62**, 165).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. F: 148°; gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.3.7-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **62**, 165).

4-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.7) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Durch Sulfurieren von 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (RUDOLPH, D. R. P. 104902; *C.* **1899** II, 1038). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (A., W., *Chem. N.* **62**, 162). — Erhitzen mit Alkalien auf 200—230° liefert 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (S. 305) (R.).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. F: 126—127°; gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.4.6-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **62**, 162).

5-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.7) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 bei 100° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **73**, 55). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.5) nach SANDMEYER (A., W.).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Prismen oder Nadeln. F: 130°; gibt mit PCl_5 1.3.5-Trichlor-naphthalin (A., W.).

7. ***Naphthalin-disulfonsäure-(1.8)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$. *B.* Man oxydiert Bis-[8-sulfo-naphthyl-(1)]-disulfid (S. 276) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 421; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **67**, 299). — Gibt mit PCl_5 ein Anhydrid $C_{10}H_6O_5S_2$ (F: 227°) (Syst. No. 2952) (A., W.). — $K_2C_{10}H_6O_6S_2 + H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in heißem Wasser (A., W.).

8. ***Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)***, „β-Naphthalindisulfonsäure" $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ [1]. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Naphthalin mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160°, neben Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) sowie etwas Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (ARMSTRONG, *B.* **15**, 204; vgl. EBERT, MERZ, *B.* **9**, 592). Zerlegung des Gemisches der Calciumsalze der drei Disulfonsäuren durch partielle Ausfällung mit Kochsalz: LANDSHOFF & MEYER, D. R. P. 48053; *Frdl.* **2**, 243. Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) entsteht in geringer Menge auch aus Naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Sulfurierung bei 160—180°, neben Isomeren (BAUM, D. R. P. 61730; *Frdl.* **3**, 419). Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Wasserstoff (A., WYNNE, *Chem. N.* **62**, 163). — Blättchen. Zerfließt sehr langsam an der Luft (EB., MERZ). — Gibt beim Schmelzen mit Kali Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 282) (EB., MERZ) und dann 2.6-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 984) (EMMERT, *A.* **241**, 369). Wird durch rauchende Schwefelsäure bei nicht zu hoher Temperatur in Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) (CASSELLA & Co., D. R. P. 75432; *Frdl.* **3**, 484), bei 250° in Naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.5.7) übergeführt (BAYER & Co., D. R. P. 79054, 80464; *Frdl.* **4**, 589, 605). Destilliert man das Kalium- oder Natriumsalz mit KCN, so entsteht Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)-dinitril (Bd. IX, S. 921) (EB., MERZ). Herstellung haltbarer Diazoniumsalze der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6): Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 94280; *Frdl.* **4**, 680. — $Na_2C_{10}H_6O_6S_2 + H_2O$. Warzen. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 8,4 Tln. Wasser von 19° (EB., MERZ). — $K_2C_{10}H_6O_6S_2$. Nadeln. Löslich in 19,2 Tln. Wasser von 18° (EB., MERZ). — $CaC_{10}H_6O_6S_2$. Krystallisiert schwer. Löslich in 16,2 Tln. Wasser von 18°; das einmal ausgeschiedene Salz löst sich nur sehr langsam wieder auf (EB., MERZ). — $BaC_{10}H_6O_6S_2 + H_2O$. Krusten. Das trockne Salz geht nur langsam in Lösung (EB., MERZ). — $Ce_2(C_{10}H_6O_6S_2)_3 + H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 15° 7,41 g, bei 100° 24,88 g Salz; 100 g Methylalkohol lösen bei 15° 1,86 g, 100 g Äthylalkohol bei 15° 0,9 g Salz (ERDMANN, NIESZYTKA, *A.* **361**, 174, 188). — $PbC_{10}H_6O_6S_2 + H_2O$. Krystalle. In Wasser viel weniger löslich als das Bleisalz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (S. 217) (EB., MERZ).

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 212.

Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Calcium- oder besser Kaliumsalz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) mit PCl_5 bei 140° (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 597). — Nadeln. F: 226° (E., M.), 225° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 163). Nicht flüchtig; löslich in 220,7 Tln. Benzol bei 14°; wenig löslich in kaltem Eisessig, fast gar nicht in Äther (E., M.). — Gibt bei der Destillation mit PCl_5 2.6-Dichlor-naphthalin (CLEVE, *Bl.* [2] **26**, 245; A., W.).

Diamid $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid mit Ammoniumcarbonat und konz. Ammoniaklösung (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 598). — Nadeln (aus siedendem Amylalkohol). Schmilzt nicht bei 305°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 163).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 176°; gibt bei der Destillation mit PCl_5 2.3.6-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **62**, 163).

4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $C_{10}H_7O_8NS_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Das Dichlorid entsteht beim Behandeln des Dichlorids der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure; man zerlegt das Dichlorid durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130—150° (ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 21; *B.* **17** Ref., 437; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 93). — Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (ALÉN). — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium die entsprechende Naphthylamindisulfonsäure (Syst. No. 1924) (ALÉN). — Salze: ALÉN. $Na_2C_{10}H_5O_8NS_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $K_2C_{10}H_5O_8NS_2$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2C_{10}H_5O_8NS_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $CaC_{10}H_5O_8NS_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $BaC_{10}H_5O_8NS_2 + 2H_2O$. Täfelchen. Schwer löslich in Wasser. — $PbC_{10}H_5O_8NS_2 + 2H_2O$. Warzen. Ziemlich löslich in Wasser.

Dichlorid $C_{10}H_5O_6NCl_2S_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Benzol) mit 1 C_6H_6; F: 190—192°; ziemlich leicht löslich in Benzol, Eisessig, in heißem Ligroin, ziemlich schwer in $CHCl_3$, schwer in Äther und CS_2 (ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 21; *B.* **17** Ref., 437). — Gibt bei ca. 200° mit PCl_5 1.3.7-Trichlor-naphthalin (A.).

Diamid $C_{10}H_9O_6N_3S_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen des Dichlorids mit Ammoniaklösung (A., *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 25; *B.* **17** Ref., 437). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

4.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) und Salpeterschwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 61174; *Frdl.* **3**, 483; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 126198; *Frdl.* **6**, 445). — Gibt mit Eisen und Essigsäure die entsprechende Naphthylendiamindisulfonsäure (Syst. No. 1924) (C. & Co.). Mit Schwefelsesquioxyd entsteht ein blauer beizenfärbender Farbstoff (B. & Co.).

9. ***Naphthalin-disulfonsäure-(2.7)***, „α-Naphthalindisulfonsäure" $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ [1]). *B.* Aus Naphthalin und konz. Schwefelsäure s. im Artikel Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (S. 215). Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) entsteht auch durch Sulfurieren von Naphthalin-sulfonsäure-(2) bei 160—180°, neben Isomeren (BAUM, D. R. P. 61730; *Frdl.* **3**, 419). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.7) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen H (KALLE & Co., D. R. P. 62634; *Frdl.* **3**, 431). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Austausch von NH_2 gegen H (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 254). Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) durch Austausch von NH_2 gegen H (PFITZINGER, DUISBERG, *B.* **22**, 398). — Sehr zerfließliche Nadeln. Wenig löslich in kalter konz. Salzsäure; zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Naphthalin und Schwefelsäure (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 599). Läßt sich durch Behandlung mit Ätzalkalien je nach den Bedingungen in Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 285) (WEINBERG, *B.* **20**, 2906; CASSELLA & Co., D. R. P. 42112; *Frdl.* **1**, 376) oder in 2.7-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 985) (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 609; WEBER, *B.* **14**, 2206) überführen. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit 4 Mol.-Gew. PBr_5 entsteht 2.7-Dibrom-naphthalin (JOLIN, *Öf. Sv.* **1877**, No. 7, S. 39; *Bl.* [2] **28**, 517). Destilliert man das Kalium- oder Natriumsalz mit KCN, so entsteht Naphthalin-dicarbonsäure-(2.7)-dinitril (Bd. IX, S. 921) (EB., MERZ, *B.* **9**, 604). Kondensation mit Tetraalkyldiaminobenzhydrolen zu Leukoverbindungen von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 110086; *C.* **1900 II**, 300. Herstellung haltbarer Diazoniumsalze der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7): Fabr. de Thann & Mulhouse, D. R. P. 94280; *Frdl.* **4**, 680. — Die Salze krystallisieren leichter und sind in Wasser und Alkohol löslicher als jene der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6); sie verlieren alles Krystallwasser erst oberhalb 200°, zersetzen sich aber nicht bei 300°; saure Salze existieren nicht (EB., MERZ). — $Na_2C_{10}H_6O_6S_2 +$

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 212.

6 H_2O. Nadeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 2,2 Tln. Wasser von 18° (EB., MERZ). — $K_2C_{10}H_6O_6S_2 + 2 H_2O$. Nadeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 1,4 Tln. Wasser (EB., MERZ). — $CaC_{10}H_6O_6S_2 + 6 H_2O$. Nadeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 6,2 Tln. Wasser von 18° (EB., MERZ). — $BaC_{10}H_6O_6S_2 + 2 H_2O$. Nadeln. 1 Tl. (wasserfrei) löst sich bei 19° in 82,2 Tln. Wasser (EB., MERZ). — $Ce_2(C_{10}H_6O_6S_2)_3 + 3 H_2O$. Krystalle; verliert das Krystallwasser bei längerem Stehen an der Luft; 100 g Wasser lösen bei 15° 4 g, bei 100° 22,50 g Salz; 100 g Methylalkohol lösen bei 15° 0,2 g, 100 g Äthylalkohol bei 15° 0,18 g (ERDMANN, NIESZYTKA, *A.* **361**, 172, 188). — $Ce_2(C_{10}H_6O_6S_2)_3 + 25 H_2O$. Blättchen. Löslich in Wasser (MORGAN, CAHEN, *C.* **1907** I, 1790). — $PbC_{10}H_6O_6S_2 + 2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (EB., MERZ).

Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Dikalium- oder dem Calciumsalz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) mit der fünffachen Menge PCl_5 bei 140° (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 597). — Vier- oder sechsseitige Platten (aus Benzol). F: 157° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 254; vgl. AR., *B.* **15**, 204), 157—158° (EB., M.), 158—159° (ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 3). Löslich in 7,5 Tln. Benzol bei 14°; mäßig löslich in Äther, sehr leicht in Eisessig (EB., M.). — Gibt, mit überschüssigem PCl_5 erhitzt, 2.7-Dichlor-naphthalin (CLEVE, *Bl.* [2] **26**, 244).

Dibromid $C_{10}H_6O_4Br_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2Br)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Dikaliumsalzes der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) mit 2 Mol.-Gew. PBr_5 (JOLIN, *Öf. Sv.* **1877**, No. 7, S. 39). — Prismen (aus Benzol). F: 137°.

Diamid $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid mit Ammoniumcarbonat und konz. Ammoniaklösung (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 598). — Nadeln. F: 242—243°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Bis-chloramid $C_{10}H_8O_4N_2Cl_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2 \cdot NHCl)_2$. *B.* Entsteht als Kalium- oder Natriumsalz beim Auflösen von Naphthalin-disulfonsäure-(2.7)-bis-dichloramid in wäßriger 10%iger Kali- oder Natronlauge (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 157). — $Na_2C_{10}H_6O_4N_2Cl_2S_2 + x H_2O$. Farblose Krystalle. Explodiert, entwässert, bei 165—170°. Verhält sich analog dem Natriumsalz des Benzolsulfonsäure-chloramids (S. 48). — $K_2C_{10}H_6O_4N_2Cl_2S_2 + x H_2O$. Farblose Krystalle. Explodiert, entwässert, bei 145—150°.

Bis-dichloramid $C_{10}H_6O_4N_2Cl_4S_2 = C_{10}H_6(SO_2 \cdot NCl_2)_2$. *B.* Aus Naphthalin-disulfonsäure-(2.7)-diamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 157). — Farblose Pyramiden (aus Chloroform + Petroläther). F: 165°. Verhält sich analog dem Benzolsulfonsäuredichloramid (S. 48).

1-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Man führt diazotierte 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) mit äthylxanthogensaurem Kalium in das entsprechende Xanthogenat über, verseift dieses und oxydiert das unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs entstandene Disulfid $HO_3S \cdot C_{10}H_5Cl \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$ mit $KMnO_4$ (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 254). — $K_2C_{10}H_5O_6ClS_2 + {}^1/_3 H_2O$.

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Prismen. F: 144° (A., W., *Chem. N.* **71**, 254). — Gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.2.7-Trichlor-naphthalin (A., W.).

3-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 1924) durch Ersatz von NH_2 durch Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (A., W., *Chem. N.* **61**, 92).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Nadeln. F: 165°; gibt bei der Destillation mit PCl_5 2.3.6-Trichlor-naphthalin (A., W.).

4-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_7O_6ClS_2 = C_{10}H_5Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (s. u.), durch Reduktion mit $FeSO_4$ + Kalilauge und Ersatz der NH_2-Gruppe durch Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 254). Durch Chlorieren der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (RUDOLPH, D. R. P. 103983; *Frdl.* **5**, 163; *C.* **1899** II, 949). — Natriumsalz. Farblose feine Nädelchen. In Wasser leicht löslich (R.). — $K_2C_{10}H_5O_6ClS_2 + 2 H_2O$ (A., W.). — Calciumsalz. Gleicht in Aussehen und Löslichkeit dem Natriumsalz (R.).

Dichlorid $C_{10}H_5O_4Cl_3S_2 = C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Dimorph (aus Benzol + Petroläther), Prismen vom Schmelzpunkt 114° und Nadeln vom Schmelzpunkt 127°; gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.3.6-Trichlor-naphthalin (A., W., *Chem. N.* **71**, 254).

4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_7O_8NS_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Beim Auflösen von Naphthalin-disulfonsäure-(2.7)-dichlorid in einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen die Dichloride der 4-Nitro- und der 4.5-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7); man trennt beide Dichloride durch Benzol, in dem das Dichlorid der Dinitrosäure weniger löslich ist (ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 3; *B.* **17** Ref., 435). Man zersetzt das 4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)-dichlorid durch Erhitzen mit Alkohol auf 100° oder mit Wasser auf 150° (ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8,

S. 4; *B.* 17 Ref., 436; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 71, 254). — Sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird von $(NH_4)_2S$ in Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 1924) umgewandelt (AL., *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 4; *B.* 17 Ref., 436). — Salze: ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 4; *B.* 17 Ref., 436. $Na_2C_{10}H_5O_8NS_2 + 6H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2C_{10}H_5O_8NS_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ag_2C_{10}H_5O_8NS_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $CaC_{10}H_5O_8NS_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_{10}H_5O_8NS_2 + 5H_2O$. Undeutliche Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $PbC_{10}H_5O_8NS_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Dichlorid $C_{10}H_5O_6NCl_2S_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 140° bis 141° (ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 4). Krystallisiert aus Benzol mit $^1/_2$(?) und mit $1^1/_2$ Mol. Benzol; diese Krystalle verlieren das Benzol schon an der Luft; leicht löslich in Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, Ligroin, ziemlich leicht in Äther und CS_2 (AL.). — Gibt bei der Destillation mit PCl_5 1.3.6-Trichlor-naphthalin (AR., W., *Chem. N.* 71, 254).

Monoamid $C_{10}H_8O_7N_2S_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5(SO_2 \cdot NH_2)(SO_3H)$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht neben dem Diamid beim Behandeln von 4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)-dichlorid mit warmem Ammoniak (AL., *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 7; *B.* 17 Ref., 436). — $NH_4C_{10}H_7O_7N_2S_2 + xH_2O$. Sphärische Aggregate. Sehr schwer löslich in Wasser.

Diamid $C_{10}H_9O_6N_3S_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Entsteht neben dem Ammoniumsalz des Monoamids aus 4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)-dichlorid und warmer Ammoniaklösung (AL., *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 7; *B.* 17 Ref., 436). — Flache Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 286—287°. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, löslicher in Ammoniak.

4.5-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Das Dichlorid dieser Säure entsteht beim Behandeln von Naphthalin-disulfonsäure-(2.7)-dichlorid mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure; man reinigt das Dichlorid durch Umkrystallisieren aus Benzol und erhitzt es mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° (ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 13; *B.* 17 Ref., 436). — Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (AL.). — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium die entsprechende Naphthylendiamindisulfonsäure (Syst. No. 1924) (AL.). Beim Erhitzen mit wäßr. Lösungen von sauren oder neutralen Sulfiten entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 1926) (BAYER & Co., D. R. P. 113944; *C.* **1900** II, 832). Läßt sich durch wäßr. Natronlauge in 4-Nitroso-5-nitro-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) (S. 334) oder in eine Dinitrosodioxynaphthalindisulfonsäure (S. 344) umwandeln (KALLE & Co., D. R. P. 113063; *C.* **1900** II, 511). — Salze: ALÉN. $(NH_4)_2C_{10}H_4O_{10}N_2S_2 + 5(?)H_2O$. Nadeln. — $Na_2C_{10}H_4O_{10}N_2S_2 + H_2O(?)$. Nadeln. — $K_2C_{10}H_4O_{10}N_2S_2$. Nadeln (aus heißer Lösung). — $K_2C_{10}H_4O_{10}N_2S_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus kalten Lösungen). — $Ag_2C_{10}H_4O_{10}N_2S_2 + ^1/_2(?)H_2O$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $BaC_{10}H_4O_{10}N_2S_2 + 5H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Dichlorid $C_{10}H_4O_8N_2Cl_2S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(SO_2Cl)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in flachen Nadeln oder länglichen Tafeln, die an der Luft das Benzol verlieren; krystallisiert aus Xylol mit 1 Mol. Xylol. F: 218,5—219,5°; sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Eisessig, $CHCl_3$, Ligroin, Äther und CS_2 (AL., *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 13; *B.* 17 Ref., 436).

Monoamid $C_{10}H_7O_9N_3S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(SO_2 \cdot NH_2)(SO_3H)$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht neben dem Diamid beim Behandeln des 4.5-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)-dichlorids mit Ammoniak (AL., *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 16; *B.* 17 Ref., 437). — $NH_4C_{10}H_6O_9N_3S_2 + 1^1/_2H_2O$. Krystalle. In Wasser viel löslicher als das Diamid.

Diamid $C_{10}H_8O_8N_4S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich zwischen 290—300° und schmilzt gegen 306°; löslich in 600 Tln. kochenden Wassers; in kaltem Wasser nur bei Zusatz von NH_3 löslich (AL., *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 17; *B.* 17 Ref., 437).

4. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6S_2$.

1. Disulfonsäuren $C_{12}H_{10}O_6S_2$.

1. ***Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')*** $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen H (LIMPRICHT, *A.* **261**, 327). — Sirup, der nach mehrwöchigem Stehen über Schwefelsäure verharzte, ohne Spuren von Krystallisation zu zeigen. — Liefert beim Schmelzen mit einem Gemisch

aus Kali und Natron 2.2'-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 989). — $BaC_{12}H_8O_6S_2 + 6^1/_2H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $PbC_{12}H_8O_6S_2 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und PCl_5 (LIMPRICHT, *A.* **261**, 329). — Prismen (aus Chloroform). F: 138°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

Diamid $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Digerieren des Dichlorids (s. o.) mit konz. wäßr. Ammoniak (LIMPRICHT, *A.* **261**, 330). — Bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser Säulen mit $2H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ist selbst bei 300° noch nicht völlig geschmolzen.

4.4'-Dibrom-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_8O_6Br_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3Br\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter Benzidin-disulfonsäure-(2.2') und konz. Bromwasserstoffsäure (LIMPRICHT, RODATZ, *B.* **14**, 1360). Die freie Säure konnte nicht krystallinisch erhalten werden. — $K_2C_{12}H_6O_6Br_2S_2$. Farbloses Gummi. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $BaC_{12}H_6O_6Br_2S_2$. Gummi. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dichlorid $C_{12}H_6O_4Cl_2Br_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_3Br\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4.4'-Dibrom-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (s. o.) und PCl_5 (L., R., *B.* **14**, 1361). — Krystalle (aus Äther). F: 185—187°.

Diamid $C_{12}H_{10}O_4N_2Br_2S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3Br\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (s. o.) beim Digerieren mit konz. Ammoniak (L., R.). — Nadeln. F: 225—230° (Zers.).

x.x'-Dinitro-diphenyl-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid $C_{12}H_6O_8N_2Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid und Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* **261**, 331). — Warzen (aus Chloroform). F: 202°.

2. ***Diphenyl-disulfonsäure-(3.3')*** $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man fügt zu der Lösung des Natriumsalzes der Benzidin-disulfonsäure-(3.3') in Wasser Natriumnitritlösung, kühlt auf 15° ab und versetzt nun mit Salzsäure; die sich nach 1 Stde. in Prismen abscheidende Bisdiazoverbindung suspendiert man in 96%igem Alkohol und trägt so lange Kupferpulver ein, bis keine Stickstoffentwicklung mehr bemerkbar ist (SCHULTZ, KOHLHAUS, *B.* **39**, 3342). — Gelblich, sirupös. — Liefert bei der Kalischmelze 3.3'-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 991). — $K_2C_{12}H_8O_6S_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylester $C_{14}H_{14}O_6S_2 = CH_3\cdot O_3S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Aus dem in Xylol suspendierten Kaliumsalz der Diphenyl-disulfonsäure-(3.3') und Dimethylsulfat bei 160° (SCH., K., *B.* **39**, 3345). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 132,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther.

Dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Diphenyl-disulfonsäure-(3.3') und PCl_5 (SCH., K., *B.* **39**, 3344). — Nadeln (aus Chloroform). F: 127,5—128°. Löslich in Äther, Essigester und Benzol.

Diamid $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dichlorid in Essigester durch Einleiten von Ammoniak (SCH., K., *B.* **39**, 3344). — Nadeln (aus Aceton durch Wasser). F: 285°. Löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol.

3. ***Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')*** $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von Diphenyl in überschüssiger heißer Schwefelsäure, neben Diphenyl-sulfonsäure-(4) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **3**, 185; *Z.* **1871**, 259; LA., Ж. **5**, 50; *B.* **6**, 194; vgl. FITTIG, *A.* **132**, 209). Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der Diphenyl-monosulfonsäure-(4) beim Erhitzen, neben Diphenyl (E., LA.; LA.). — Die freie Säure erstarrt im Exsiccator zu Prismen. F: 72,5°; wird beim Erhitzen bis über 200° nicht verändert (FI.). In jedem Verhältnis in Wasser löslich; zerfließt an der Luft (FI.). — Liefert beim Schmelzen mit Kali zunächst 4-Oxy-diphenyl-sulfonsäure-(4') (S. 292) und bei weiterer Einw. 4.4'-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 991) (E., LA.; LA.; SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 337). Beim vorsichtigen Erhitzen des Kaliumsalzes mit KCN im CO_2-Strom entsteht 4.4'-Dicyan-diphenyl (Bd. IX, S. 928) (DOEBNER, *A.* **172**, 111, 116; vgl. E., LA.).

Salze: FITTIG. $K_2C_{12}H_8O_6S_2 + 2H_2O$. Rhomboeder. — $K_2C_{12}H_8O_6S_2 + 2^1/_2H_2O$. Tafeln oder Säulen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. — $CaC_{12}H_8O_6S_2$. — $BaC_{12}H_8O_6S_2$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren.

Dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Dikaliumsalz der Säure und überschüssigem PCl_5 (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* **13**, 390). — Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Bräunung bei 203° (G., DE.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in CS_2 (G., DE.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4.4'-Disulfhydryl-diphenyl (Bd. VI, S. 993) (G., DE.). Reduktion mit Natriumamalgam in Äther führt zu

Diphenyl-sulfinsäure-(4) und Diphenyl (G., DE.). Durch Auflösen in 10 Tln. rauchender Salpetersäure, Hinzufügen von 10 Tln. konz. Schwefelsäure und Erwärmen auf höchstens 60° erhält man ein Mononitroderivat; bei 90—95° bildet sich das Dinitroderivat (s. u.) (G., DAMBERGIS, *B.* **13**, 1411).

Diamid $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dichlorid und alkoh. Ammoniak bei 100° (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* **13**, 386, 390). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Alkohol und Benzol, besser in CS_2 und Äther.

x-Nitro-diphenyl-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid $C_{12}H_7O_6NCl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Auflösen von 1 Tl. Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid in 10 Tln. rauchender Salpetersäure, Hinzufügen von 10 Tln. konz. Schwefelsäure und Erwärmen auf höchstens 60° (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* **13**, 1411). — Krystalle (aus Eisessig). F: 130—131°.

2.2'-Dinitro-diphenyl-disulfonsäure-(4.4') $C_{12}H_8O_{10}N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Man diazotiert 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) und trägt das Produkt in salzsaure Cuprochloridlösung ein (ULLMANN, FRENTZEL, *B.* **38**, 726). — Löslich in Wasser. — $K_2C_{12}H_6O_{10}N_2S_2$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser mit gelber Farbe.

x.x-Dinitro-diphenyl-disulfonsäure-(4.4)-dichlorid $C_{12}H_6O_8N_2Cl_2S_2 = (O_2N)_2C_{12}H_6(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Digerieren von 1 Tl. Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid mit 10 Tln. rauchender Salpetersäure und 10 Tln. konz. Schwefelsäure bei 90—95° (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* **13**, 1411). — Krystalle (aus Eisessig). F: 166°.

2. Disulfonsäuren $C_{13}H_{12}O_6S_2$.

1. ***Diphenylmethan-disulfonsäure-(3.3')*** $C_{13}H_{12}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

Diphenyldichlormethan-disulfonsäure-(3.3') (?)-dichlorid $C_{13}H_8O_4Cl_4S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot CCl_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Benzophenon-disulfonsäure-(3.3')-dichlorid (?) (S. 328) und 4 Mol.-Gew. PCl_5 durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt des letzteren und Gießen in Eiswasser (BECKMANN, *B.* **8**, 993; vgl. dazu LAPWORTH, *Soc.* **73**, 402). — Amorph. F: 128° bis 129° (B.). Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in $CHCl_3$ (B.).

2. ***Diphenylmethan-disulfonsäure-(4.4')*** $C_{13}H_{12}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen von Diphenylmethan mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure im Wasserbade (DOER, *B.* **5**, 796; LAPWORTH, *Soc.* **73**, 408). — Zerfließliche Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 59° (D.). Unlöslich in Äther (D.). — $K_2C_{13}H_{10}O_6S_2 + H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol) (D.). — $CuC_{13}H_{10}O_6S_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (D.). — $BaC_{13}H_{10}O_6S_2$. Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (D).

Dichlorid $C_{13}H_{10}O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Chloroform). F: 124° (LAPWORTH, *Soc.* **73**, 409).

3. Disulfonsäuren $C_{14}H_{14}O_6S_2$.

1. ***Dibenzyl-disulfonsäure-(2.2')*** $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

4.4'-Dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_{12}O_{10}N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Natronlauge auf 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 90) (BENDER, *B.* **28**, 423; vgl. dazu GREEN, WAHL, *B.* **30**, 3099). Bei der Oxydation von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Natriumhypochlorit in Gegenwart von überschüssigem Alkali bei 40—70° (vgl. S. 90) (RIS, SIMON, *B.* **30**, 2619; GEIGY & Co., D. R. P. 98760; *C.* **1898** II, 952; GR., *Soc.* **85**, 1427; GR., W., *B.* **30**, 3098). — *Darst.* Man löst 100 g 4-nitro-toluol-2-sulfonsaures Natrium in 1 l warmem Wasser, fügt 500 ccm 30%iger Natronlauge hinzu und läßt unter lebhaftem Umrühren bei 40—50° 220 ccm einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium langsam zufließen, die 7% aktives Chlor enthält; ist alles Chlor verbraucht, so läßt man abkühlen, verdünnt mit 2 l kaltem Wasser, filtriert das ausgeschiedene Natriumsalz ab, wäscht es mit Salzlösung, löst es wieder in Wasser und oxydiert geringe Mengen vorhandener 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') mit $KMnO_4$; dann filtriert man und salzt mit NaCl aus (GR., W., *B.* **30**, 3098; vgl. R., S., *B.* **31**, 354; GR., W., *B.* **31**, 1078). — Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, ist aber nicht zerfließlich (R., S., *B.* **31**, 354). — Wird von Natriumhypochlorit in alkal. Lösung leicht zu 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') (S. 222) weiter oxydiert, ist jedoch gegen $KMnO_4$ in neutraler oder schwach alkal.-wäßr. Lösung beständig (GR., W., *B.* **30**, 3099). Wird von sauren Reduktionsmitteln zu 4.4'-Diamino-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 1924) reduziert (R., S., *B.* **30**, 2620), so z. B. von Zinnchlorür und Salzsäure; doch gelingt die Reduktion

auch mit Ferrosulfat und Ammoniak (BE., *B.* **28**, 425). Bei elektrolytischer Reduktion in alkal. Lösung entsteht die Verbindung $(C_{14}H_{12}O_6N_2S_2)_x$ (s. u.) und in saurer Lösung 4.4'-Diamino-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 1924) (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 416, 419). Die Salze der 4.4'-Dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') liefern beim Behandeln mit Natronlauge je nach der Konzentration, der Temperatur und der Zeitdauer ganz verschiedene Produkte, deren Färbung von grünlichgelb bis orange variiert (R., S., *B.* **30**, 2618; vgl. *Schultz, Tab.* No. 10). Läßt sich bei Gegenwart von Alkali mit aromatischen Aminen zu gelben bis orange Farbstoffen kondensieren (GEIGY & Co., D. R. P. 100613, 101760, 105057, 106230; *C.* **1899** I, 717, 1169; **1899** II, 1078; **1900** I, 701; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 18); so führt die Kondensation der 4.4'-Dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') mit Anilin und Natronlauge zum Diphenylcitronin (GREEN, *Soc.* **85**, 1429; *Schultz, Tab.* No. 12). Derartige Farbstoffe lassen sich durch alkal. Reduktion in tiefer rote Farbstoffe überführen (Clayton Aniline Co., D. R. P. 113513; *C.* **1900** II, 703). Kondensation der 4.4'-Dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') mit Sulfonsäuren von Aminoazofarbstoffen zu direkt färbenden Baumwollfarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 204212; *C.* **1908** II, 1905. — $NaC_{14}H_{11}O_{10}N_2S_2$ (RIS, SIMON, *B.* **31**, 354; GREEN, WAHL, *B.* **31**, 1078). — $Na_2C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$. Blättchen oder Nädelchen (aus Wasser). Löslich in 60 Tln. Wasser von 18° (GREEN, WAHL, *B.* **30**, 3099). Beim Zufügen von Salzsäure scheidet sich aus konz. Lösungen des Dinatriumsalzes das saure Natriumsalz, aus verd. Lösungen die freie Säure ab; aus Lösungen mittlerer Konzentration fällt bei raschem Abkühlen die freie Säure, bei langsamem Abkühlen das saure Natriumsalz aus; bleibt die freie Säure längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so wandelt sie sich in das saure Natriumsalz um (GR., W., *B.* **31**, 1078).

Verbindung $(C_{14}H_{12}O_6N_2S_2)_x$ („Azodibenzyldisulfonsäure"). *B.* Aus 4.4'-Dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 417). — $(Na_2C_{14}H_{10}O_6N_2S_2)_x$. Ziegelrotes krystallinisches Pulver. Ziemlich löslich in Wasser.

2. ***Dibenzyl-disulfonsäure-(4.4') (?)*** $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Neben einer sehr geringen Menge einer Dibenzyl-tetrasulfonsäure (S. 231) beim Erwärmen von geschmolzenem Dibenzyl mit dem doppelten Volumen konz. Schwefelsäure (KADE, *B.* **6**, 953). — Krystallisiert beim Verdunsten der wäßr. Lösung im Exsiccator in Blättchen mit $5H_2O$ (K., *B.* **6**, 955). — Gibt beim Schmelzen mit Kali erst 4-Oxy-dibenzyl-sulfonsäure-(4') (?) (S. 293), und dann 4.4'-Dioxy-dibenzyl (?) (Bd. VI, S. 999) und p-Oxybenzoesäure (K., *B.* **7**, 239; vgl. HEUMANN, WIERNIK, *B.* **20**, 914). — Salze: K., *B.* **6**, 954. $K_2C_{14}H_{12}O_6S_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_{14}H_{12}O_6S_2 + {}^1/_2H_2O$. Undeutliche Warzen. Löslich in heißem Wasser. — $PbC_{14}H_{12}O_6S_2 + H_2O$. Warzen. Löslich in heißem Wasser.

3. ***4-Methyl-diphenylmethan-disulfonsäure-(x.x), [4-Benzyl-toluol]-disulfonsäure-(x.x)*** $C_{14}H_{14}O_6S_2 = C_{14}H_{12}(SO_3H)_2$. *B.* Neben einer nicht näher untersuchten Sulfonsäure beim Auflösen von p-Benzyl-toluol in warmer rauchender Schwefelsäure; man führt die entstandenen Sulfonsäuren in die Kaliumsalze über und fällt deren konz. wäßr. Lösung mit Alkohol (ZINCKE, *B.* **5**, 685). — Nadeln. F: 38°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $K_2C_{14}H_{12}O_6S_2 + 3{}^1/_2H_2O$. Blätter oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $CuC_{14}H_{12}O_6S_2 + 4{}^1/_2H_2O$. Blaugrüne Blätter, Prismen (aus Wasser). Unlöslich in absol. Alkohol. — $BaC_{14}H_{12}O_6S_2 + 8{}^1/_2H_2O$. Scheidet sich aus der wäßr. Lösung auf Zusatz von Alkohol in körnigen Krystallkrusten ab.

4. ***3.3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6')*** $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 3.3'-Dimethyl-benzidin-disulfonsäure-(6.6') (Syst. No. 1924) durch Diazotierung und Zersetzung des Produktes in Alkohol mit Kupferpulver (HELLE, *A.* **270**, 363). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. — $BaC_{14}H_{12}O_6S_2 + 5H_2O$. Tafeln.

Dichlorid $C_{14}H_{12}O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Säure mit einer Mischung aus PCl_5 und $POCl_3$ (HELLE, *A.* **270**, 364). — Prismen (aus Chloroform oder Benzol). F: 228—229°.

Diamid $C_{14}H_{16}O_4N_2S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dichlorid und konz. Ammoniak (HELLE, *A.* **270**, 364). — Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol, der bei 140° nicht entweicht. Zersetzt sich oberhalb 360°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4.4'-Dichlor-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') $C_{14}H_{12}O_6Cl_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 3.3'-Dimethyl-benzidin-disulfonsäure-(6.6') durch Diazotieren und langsames Eintragen des Produktes in eine kochende Lösung von CuCl in

Salzsäure (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 570). — Harter gelblicher Firnis. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $BaC_{14}H_{10}O_6Cl_2S_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. [α.α-Diphenyl-butan]-disulfonsäure-(x.x) $C_{16}H_{18}O_6S_2 = C_{16}H_{16}(SO_3H)_2$.

[β.β.γ-Trichlor-α.α-diphenyl-butan]-disulfonsäure-(x.x) $C_{16}H_{15}O_6Cl_3S_2 = C_{16}H_{13}Cl_3(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von β.β.γ-Trichlor-α.α-diphenyl-butan (Bd. V, S. 618) mit rauchender Schwefelsäure (HEPP, *B.* **7**, 1421). — $BaC_{16}H_{13}O_6Cl_3S_2$. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt.

5. [2 oder 3-Benzyl-cymol]-disulfonsäure-(x.x) $C_{17}H_{20}O_6S_2 = C_{17}H_{18}(SO_3H)_2$. *B.* Beim Auflösen des 2 oder 3-Benzyl-cymols (Bd. V, S. 620) in rauchender Schwefelsäure (MAZZARA, *G.* **8**, 509; *J.* **1878**, 402). — $BaC_{17}H_{18}O_6S_2 + 4^1/_2H_2O$. Blättchen.

5. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6S_2$.

1. Disulfonsäuren $C_{14}H_{12}O_6S_2$.

1. ***Stilben-disulfonsäure-(2.2')*** $C_{14}H_{12}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 1924) durch Überführung in die Hydrazinoverbindung und Kochen dieser mit $CuSO_4$-Lösung (BENDER, SCHULTZ, *B.* **19**. 3236; LEONHARDT & Co., D. R. P. 40575; *Frdl.* **1**, 512). — Liefert bei der Destillation mit Natron oder Kalk Stilben (B., SCH.; L. & Co.). $KMnO_4$ oxydiert zu Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (LEVINSTEIN, D. R. P. 119163; *C.* **1901** I, 806).

4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. Das im folgenden beschriebene Produkt ist nach GREEN, MARSDEN, SCHOLEFIELD (*Soc.* **85**, 1435) ein Gemisch von cis- und trans-Form. — *B.* Aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) bei der Oxydation mit Hypochlorit unter gewissen Bedingungen (vgl. S. 90) (GREEN, WAHL, *B.* **30**, 3100; LEVINSTEIN, D. R. P. 106961; *C.* **1900** I, 1085; Clayton Aniline Co., D. R. P. 113514; *C.* **1900** II, 703; GREEN, *Soc.* **85**, 1427, 1430) oder mit Hypobromit (LE., D. R. P. 106961). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser (GR., W., *B.* **30**, 3100). — Wird durch $KMnO_4$ in neutraler oder alkalischer Lösung leicht zu 4-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (S. 324) oxydiert (GR., W., *B.* **30**, 3098, 3101; LE., D. R. P. 106961, 115410; *C.* **1900** I, 1085; II, 1091; GR., *Soc.* **85**, 1427). 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') läßt sich durch saure Reduktionsmittel zu 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') reduzieren (GR., W., *B.* **30**, 3100). Wird von $TiCl_3$ in siedender salzsaurer Lösung je nach dessen Menge zu 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') oder 4.4'-Diamino-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 1924) reduziert (GREEN, CROSLAND, *Soc.* **89**, 1605; vgl. KNECHT, HIBBERT, *B.* **36**, 1554). 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') gibt bei elektrolytischer Reduktion in saurer Lösung 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2'), in alkal. Lösung zunächst die Verbindung $(C_{14}H_{10}O_6N_2S_2)_x$ (S. 91), bei energischer Reduktion aber eine Hydrazoverbindung, die durch Luft zur 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2153) oxydiert wird (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 416). 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') wird beim Erhitzen mit Natronlauge nur wenig verändert (GR., W., *B.* **30**, 3100; W., *Bl.* [3] **29**, 347; GR., *Soc.* **85**, 1428). Gibt mit alkal. Reduktionsmitteln gelbe und orange Farbstoffe (GR., W., *B.* **30**, 3100; GR., *Soc.* **85**, 1428). Die Nuancen dieser Farbstoffe hängen von der Menge und Art des Reduktionsmittels ab (W., *Bl.* [3] **29**, 347); so entsteht beim Erhitzen mit Natronlauge und Traubenzucker auf 80° Stilbengelb $[O_2N\cdot C_6H_3(SO_3Na)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3Na)\cdot N=]_2$ (Syst. No. 2156), während mit alkal. Phenylhydrazinlösung oder Bleischnitzeln und Natronlauge ein carminrotes Produkt erzeugt werden kann (GR.; GR., CR.). Zur Erzeugung von Farbstoffen durch alkal. Reduktion der 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') vgl. ferner Clayton Aniline Co., Patentanmeldung C. 7201 [1897]; *Frdl.* **6**, 1031; *Schultz, Tab.* No. 10, 11. 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') läßt sich durch Schwefelnatrium zu 4'-Nitro-4-amino-stilben-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 1924) reduzieren (W., *Bl.* [3] **29**, 347). Durch Kondensation mit primären Aminen oder Diaminen in Gegenwart von Alkalien entstehen gelbe bis orange Farbstoffe (Clayton Aniline Co., D. R. P. 113514; *C.* **1900** II, 703; vgl. *Schultz, Tab.* No. 18); so führt die Kondensation mit Anilin und Natronlauge zu Diphenylcitronin (GR., *Soc.* **85**, 1429; vgl. *Schultz, Tab.* No. 12); derartige Farbstoffe lassen sich durch alkalische Reduktion (z. B. mit Glykoselösung) in tiefer rote Farbstoffe überführen (Cl. An. Co., D. R. P. 113513; *C.* **1900** II, 703); Kondensation mit Sulfonsäuren von Aminoazofarbstoffen zu direkt färbenden Baumwollfarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 204212; *C.* **1908** II, 1905.

$NaC_{14}H_9O_{10}N_2S_2$. Gelbliche Nadeln (GREEN, WAHL, *B.* **31**, 1079). — $Na_2C_{14}H_8O_{10}N_2S_2$ (GREEN, WAHL, *B.* **31**, 1080). Viereckige farblose Blättchen. Löslich in 25,5 Tln. Wasser von 18° (GR., W., *B.* **30**, 3100). Aus ziemlich konz. Lösungen des Dinatriumsalzes scheidet sich beim Zufügen von Salzsäure das saure Natriumsalz, aus verd. Lösungen die freie Säure ab; aus Lösungen mittlerer Konzentration fällt bei langsamem Abkühlen das saure Natriumsalz, bei raschem Abkühlen die freie Säure aus; bleibt die freie Säure längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so bildet sich das saure Natriumsalz zurück (GR., W., *B.* **31**, 1078).

4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2')-diphenylester $C_{26}H_{18}O_{10}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$.

a) cis-Form. *B.* Bei der Oxydation von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-phenylester (S. 92) in Kali- oder Natronlauge mit NaOCl, neben der entsprechenden trans-Form (s. u.); zur Trennung löst man das Gemisch in wenig heißem Chloroform und fällt die trans-Form durch Zugabe von heißem Essigester (GREEN, MARSDEN, SCHOLEFIELD, *Soc.* **85**, 1433). Aus 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid (das ein Gemisch aus cis- und trans-Form vorstellt) mit Natriumphenolat in Gegenwart von Pyridin, neben der trans-Verbindung (G., M., SCH.). — Gelbe Platten (aus Amylalkohol). F: 172°. In den meisten Solvenzien leichter löslich als die trans-Verbindung. — Alkalische Reduktionsmittel färben die alkoh. Lösung blau.

b) trans-Form. *B.* s. oben bei der cis-Form. — Hellgelbe Prismen (aus Chloroform). F: 192—192,5°; leicht löslich in Eisessig, heißem Chloroform, schwer in Alkohol und in heißem Essigester (G., M., SCH.). — Wird in alkoh. Lösung durch alkal. Reduktionsmittel blau gefärbt (G., M., SCH.).

4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid $C_{14}H_8O_8N_2Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$. Gemisch von cis- und trans-Form. — *B.* Beim kurzen Erhitzen des Natriumsalzes der 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') mit Chlorsulfonsäure auf 90—95° (GREEN, MARSDEN, SCHOLEFIELD, *Soc.* **85**, 1434). — Gelblichweiße Fällung. — Liefert mit Natriumphenolat in Gegenwart von wenig Pyridin cis- und trans-4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2')-diphenylester.

2. ***Stilben-disulfonsäure-(x.x)*** $C_{14}H_{12}O_6S_2 = C_{14}H_{10}(SO_3H)_2$. *B.* Durch Auflösen von Stilben in rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **145**, 335). — Sirup. Die Salze sind alle leicht löslich in Wasser. — $BaC_{14}H_{10}O_6S_2 + 2H_2O$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Alkohol als amorpher Niederschlag ausgefällt.

3. ***Derivat einer Stilbendisulfonsäure*** $C_{14}H_{12}O_6S_2 = C_{14}H_{10}(SO_3H)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppen.***

2.4-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(x.x) $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2 = (O_2N)_2C_{14}H_8(SO_3H)_2$. *B.* Durch Übergießen von 20 g 2.4-Dinitro-stilben mit 50 g 14—25% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure und $^1/_4$-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade (ESCALES, *B.* **35**, 4148). — Gelbliches Krystallpulver. Der Schmelzpunkt wurde einmal bei 125° gefunden, in anderen Fällen bei 83—85°. Leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Ligroin. — Ist in alkal. Lösung gegen $KMnO_4$ beständig. — $BaC_{14}H_8O_{10}N_2S_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser).

2. Distyroldisulfonsäure $C_{16}H_{16}O_6S_2 = C_{16}H_{14}(SO_3H)_2$.

B. Bei 3—4-stdg. Erwärmen von 1 Tl. γ-Truxillsäure (Bd. IX, S. 956) mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 80° (LANGE, *B.* **27**, 1413). — Schuppen. Die Lösung des Bariumsalzes wird von $KMnO_4$ nicht oxydiert. — $BaC_{16}H_{14}O_6S_2$.

3. [α.α-Bis-(2.4.5-trimethyl-phenyl)-äthylen]-disulfonsäure-(x.x') $C_{20}H_{24}O_6S_2 = CH_2:C[C_6H(CH_3)_3 \cdot SO_3H]_2$.

[β.β-Dichlor-α.α-bis-(2.4.5-trimethyl-phenyl)-äthylen]-disulfonsäure-(x.x') $C_{20}H_{22}O_6Cl_2S_2 = CCl_2:C[C_6H(CH_3)_3 \cdot SO_3H]_2$. *B.* Beim Stehen von β.β-Dichlor-α.α-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-äthylen (Bd. V, S. 654) mit rauchender Schwefelsäure mit 20% Anhydrid (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 49). — Hygroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer löslich in mäßig verd. Schwefelsäure. — Wird in schwach alkal. Lösung durch $KMnO_4$ zu 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-benzophenon-disulfonsäure-(x.x') (S. 329) oxydiert. — $MgC_{20}H_{20}O_6Cl_2S_2 + 6H_2O$. Würfel. — $BaC_{20}H_{20}O_6Cl_2S_2 + 4^1/_2(?)H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

6. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6S_2$.

1. Disulfonsäuren $C_{14}H_{10}O_6S_2$.

1. ***Anthracen-disulfonsäure-(1.5)***, „β-Anthracendisulfonsäure" $C_{14}H_{10}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} \right\} C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben Anthracen-disulfonsäure-(1.8) beim Behandeln von Anthracen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade; man stellt die Bleisalze der Disulfonsäuren dar und führt sie durch Digerieren mit Sodalösung in die Natriumsalze über; das Natriumsalz der Anthracen-disulfonsäure-(1.8) ist bedeutend schwerer löslich in Wasser und namentlich in Sodalösung (LIEBERMANN, BOECK, *B.* **11**, 1613; LIE., *B.* **12**, 182). Man reduziert das Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (S. 340) mit wäßr. Ammoniak und Zinkstaub bei ca. 70° (LAMPE, *B.* **42**, 1413). — Flocken, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (LIE., B.). — Wird beim Kochen mit Salpetersäure zu Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) oxydiert (LIE., DEHNST, *B.* **12**, 1288). Gibt beim Schmelzen mit Kali 1.5-Dioxy-anthracen (Bd. VI, S. 1032) (LIE., B.; LA.). — $Na_2C_{14}H_8O_6S_2 + 3H_2O$ (LIE.). Ledergelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser; die verd. Lösungen fluorescieren stark blau (LIE., B.). — $K_2C_{14}H_8O_6S_2$ (bei 160° getrocknet). Krystalle. Die Lösungen fluorescieren bläulich (LA.). — $CaC_{14}H_8O_6S_2 + 3H_2O$. Ist dem Salz der Anthracen-disulfonsäure-(1.8) ähnlich, aber viel löslicher (LIE.). — $BaC_{14}H_8O_6S_2 + 4H_2O$. Blättchen. Wird bei 170° gelb (LIE., B.). — $PbC_{14}H_8O_6S_2$. Krystallinischer Niederschlag. Ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser (LIE., B.).

Dichlorid $C_{14}H_8O_4Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_{14}H_8 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthracen-disulfonsäure-(1.5) mit 2 Tln. PCl_5 (LAMPE, *B.* **42**, 1417). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 249°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther, Benzol, Toluol. — Beständig gegen kaltes Wasser. Wird durch Kochen mit Alkohol oder Wasser in Anthracen-disulfonsäure-(1.5) verwandelt.

Diamid $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_{14}H_8 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Anthracen-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid oder seiner Lösung in Chloroform mit $10^0/_0$igem ammoniakalischem Alkohol (L., *B.* **42**, 1417). — Schwach gelbliche Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Unlöslich in fast allen Lösungsmitteln.

2. ***Anthracen-disulfonsäure-(1.8)***, „α-Anthracendisulfonsäure" $C_{14}H_{10}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} \right\} C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* durch Sulfurieren von Anthracen s. o. bei Anthracen-disulfonsäure-(1.5). Das Kaliumsalz entsteht durch Reduktion des Kaliumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (S. 341) mit wäßr. Ammoniak und Zinkstaub bei ca. 70° (LAMPE, *B.* **42**, 1414). — Beim Schmelzen mit Kali wird 1.8-Dioxy-anthracen (Bd. VI, S. 1033) gebildet (LIEBERMANN, *B.* **12**, 185). Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (LIE., DEHNST, *B.* **12**, 1288). — $Na_2C_{14}H_8O_6S_2 + 4H_2O$. Citronengelbe Nadeln oder Säulen. Triklin (HIRSCHWALD, *B.* **12**, 184; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 440). — $K_2C_{14}H_8O_6S_2$. Schwachgelbe Nadeln (LAMPE). — $K_2C_{14}H_8O_6S_2 + H_2O$. Gelbliche Schuppen (LIE.). — $CaC_{14}H_8O_6S_2 + 5H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kochendem Wasser (LIE.). — $BaC_{14}H_8O_6S_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich (LIE.). — Bleisalz. Ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich (LIE.).

Dichlorid $C_{14}H_8O_4Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_{14}H_8 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthracen-disulfonsäure-(1.8) mit 2 Tln. PCl_5 (LAMPE, *B.* **42**, 1417). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 225°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther, Benzol, Toluol. — Beständig gegen kaltes Wasser. Wird durch Kochen mit Alkohol oder Wasser in Anthracen-disulfonsäure-(1.8) verwandelt.

Diamid $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_{14}H_8 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Anthracen-disulfonsäure-(1.8)-dichlorid oder seiner Lösung in Chloroform mit $10^0/_0$igem ammoniakalischem Alkohol (LAMPE, *B.* **42**, 1417). F: 333°. Unlöslich in fast allen Lösungsmitteln.

3. ***Anthracen-disulfonsäure-(2.6), Flavanthracendisulfonsäure*** $C_{14}H_{10}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} \right\} C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben Anthracen-disulfonsäure-(2.7) und Anthracen-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen von 1 Tl. Anthracen mit 4—5 Tln. Schwefelsäure von 53—58° Bé auf 140—145° (Soc. St. Denis, D. R. P. 73961; 76280; *Frdl.* **3**, 196; **4**, 270). Man kocht technisches [das Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) enthaltendes] α-anthrachinondisulfonsaures Natrium (S. 342) mit Zinkstaub und NH_3, bis die Lösung gelb oder braungelb geworden ist; beim Erkalten scheidet sich anthracenmonosulfonsaures Natrium aus und dann das Disulfonsäuresalz (SCHÜLER, *B.* **15**, 1807; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 21178; *Frdl.* **1**, 538). — Liefert beim Schmelzen mit Kali erst 2-Oxy-anthracen-sulfonsäure-(6) (S. 293) und dann Flavol (Bd. VI, S. 1033) (SCH.). — $Na_2C_{14}H_8O_6S_2$

(bei 130°). Gelblichgraue Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser; die verd. Lösung fluoresciert intensiv blauviolett (SCH.). — $BaC_{14}H_8O_6S_2$ (bei 130°). Krystallpulver (SCH.). Unlöslich in heißem Wasser (Soc. St. Denis, D. R. P. 73961; *Frdl.* 3, 196).

4. ***Anthracen-disulfonsäure-(2.7)*** $C_{14}H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben Anthracen-sulfonsäure-(2) und Flavanthracendisulfonsäure (S. 224) durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Tl. Anthracen mit 4—5 Tln. Schwefelsäure von 53—58° Bé auf 140—145° (Soc. St. Denis, D. R. P. 73961; 76280; *Frdl.* 3, 196; 4, 270). Aus Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) (S. 342) durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 21178; *Frdl.* 1, 538). — Wird von Salpetersäure oder Chromsäure zu Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) oxydiert (Soc. St. Denis, D. R. P. 73961). — $BaC_{14}H_8O_6S_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (Soc. St. D., D. R. P. 73961).

5. ***Derivate einer Anthracendisulfonsäure*** $C_{14}H_{10}O_6S_2 = C_{14}H_8(SO_3H)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppen.***

9.10-Dichlor-anthracen-disulfonsäure-(x.x) $C_{14}H_8O_6Cl_2S_2 = C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2$. *B.* Man erwärmt 1 Tl. 9.10-Dichlor-anthracen mit 5 Tln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (PERKIN, *A.* 158, 320). — Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch wenig Salzsäure oder Schwefelsäure ausgefällt; die verd. Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren blau (PE.). — Geht durch Oxydationsmittel in Anthrachinondisulfonsäure über (PE.), ebenso beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (PE.; GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 3, 637; *A.* 160, 138). — $Na_2C_{14}H_6O_6Cl_2S_2$ (bei 150°). Orangerote Krystalle. Leicht löslich in Wasser (PE.). — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser (PE.). — $SrC_{14}H_6O_6Cl_2S_2$. Gelbe Krusten. Schwer löslich in Wasser (PE.). — $BaC_{14}H_6O_6Cl_2S_2$. Kanariengelber Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (PE.).

9.10-Dibrom-anthracen-disulfonsäure-(x.x) $C_{14}H_8O_6Br_2S_2 = C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2$. *B.* Aus 9.10-Dibrom-anthracen und rauchender Schwefelsäure (PERKIN, *A.* 158, 322). — Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder bei der Oxydation in Anthrachinondisulfonsäure über. — $Na_2C_{14}H_6O_6Br_2S_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{14}H_6O_6Br_2S_2$. Blaßgelber Niederschlag. Unlöslich in kochendem Wasser und in verd. Salzsäure.

6. ***Phenanthren-disulfonsäure-(x.x)*** $C_{14}H_{10}O_6S_2 = C_{14}H_8(SO_3H)_2$. *B.* Man erwärmt 1 Tl. Phenanthren mit 4 Tln. Pyroschwefelsäure $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und sättigt mit $PbCO_3$ (FISCHER, *B.* 13, 314). — Braungelber, sehr sauer und bitter schmeckender Sirup. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. — $K_2C_{14}H_8O_6S_2 + 3H_2O$ (?). Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt. — $BaC_{14}H_8O_6S_2$. Pulver.

2. Methyl-isopropyl-phenanthren-disulfonsäure, Retendisulfonsäure $C_{18}H_{18}O_6S_2 = C_{18}H_{16}(SO_3H)_2$. *Darst.* Man trägt Reten (Bd. V, S. 683) in ein kaltes Gemisch gleicher Volume gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure ein, solange es sich noch löst; nach 2—3 Wochen haben sich Krystalle der Verbindung $C_{18}H_{18}O_6S_2 + 5H_2SO_4$ ausgeschieden, die man durch Wasser und $BaCO_3$ zerlegt (EKSTRAND, *A.* 185, 86; vgl. FRITZSCHE, *J. pr.* [1] 82, 330; *J.* 1860, 476). — Nadeln oder Prismen mit $10H_2O$ (aus Eisessig). 1 Tl. der wasserfreien Säure löst sich in 2—3 Tln. kaltem Wasser, sehr leicht auch in Alkohol, leicht in Eisessig, unlöslich in Äther (E.). Wird aus der wäßr. Lösung durch Schwefelsäure gefällt; schwärzt sich bei 195° (E.). — $C_{18}H_{18}O_6S_2 + 5H_2SO_4$ (F.; E.). Nadeln. — $Na_2C_{18}H_{16}O_6S_2 + {^1/_2}H_2O$ (bei 100°). Löst sich in 2—3 Tln. kalten Wassers (E.). — $K_2C_{18}H_{16}O_6S_2 + {^1/_2}H_2O$ (bei 100°). Nadeln. Löslich in 5—6 Tln. kalten Wassers (E.). — $CuC_{18}H_{16}O_6S_2 + 5H_2O$. Blaßgrüne Nadeln. Wird beim Erhitzen auf 100° braun, enthält dann $1^1/_2H_2O$, nimmt aber an feuchter Luft die grüne Farbe wieder an. Löst sich in 3—4 Tln. kalten Wassers (E.). — $MgC_{18}H_{16}O_6S_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Nadeln. Löst sich in 25—26 Tln. kalten Wassers (E.). — $CaC_{18}H_{16}O_6S_2 + 8H_2O$. Gleicht dem Bariumsalz. Löst sich in 20—21 Tln. kalten Wassers; enthält bei 100° $1^1/_2H_2O$ (E.). — $SrC_{18}H_{16}O_6S_2 + 1^1/_2H_2O$ (bei 100°). Ähnlich dem Bariumsalz. Löst sich in 24—25 Tln. kalten Wassers (E.). — $BaC_{18}H_{16}O_6S_2 + 6H_2O$. Prismen. Enthält bei 100° $1H_2O$; löst sich sehr langsam in 60—61 Tln. kalten Wassers (E.). — $PbC_{18}H_{16}O_6S_2 + H_2O$ (bei 100°). Löst sich in 54—55 Tln. kalten Wassers (E.).

Dichlorid $C_{18}H_{16}O_4Cl_2S_2 = C_{18}H_{16}(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Retendisulfonsäure mit PCl_5 beim Zusammenreiben (EKSTRAND, *A.* 185, 91). — Prismatische Krystalle (aus Eisessig). F: 175°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Äther. — Wird von Wasser erst bei 160° (im Druckrohr) in HCl und Retendisulfonsäure zerlegt. Wird von siedender Kalilauge langsam zersetzt.

7. Disulfonsäure $C_nH_{2n-20}O_6S_2$.

Fluoranthendisulfonsäure, Idryldisulfonsäure $C_{15}H_{10}O_6S_2 = C_{15}H_8(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. Idryl (Bd. V, S. 685) mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 227). — Braungelber Sirup. Zersetzt sich bei 100°. — Destilliert man das Kaliumsalz mit Cyankalium und verschmilzt das Reaktionsprodukt mit Ätzkali, so entstehen Idrylcarbonsäure (Bd. IX, S. 711) und eine in Kalilauge unlösliche Verbindung $C_{30}H_{20}O_3$ (?), die aus Alkohol in Blättchen krystallisiert und bei 246° schmilzt. — $K_2C_{15}H_8O_6S_2 + H_2O$. Löslich in Alkohol. — $CaC_{15}H_8O_6S_2 + 4H_2O$. — $BaC_{15}H_8O_6S_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystallinische Krusten. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $CdC_{15}H_8O_6S_2 + 2^1/_2H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

8. Disulfonsäure $C_nH_{2n-22}O_6S_2$.

Pyrendisulfonsäure $C_{16}H_{10}O_6S_2 = C_{16}H_8(SO_3H)_2$. *B.* Man erwärmt 10 g Pyren (Bd. V, S. 693) mit 5 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und gibt dann noch zweimal je $2^1/_2$ ccm H_2SO_4 hinzu; löst sich eine Probe des Gemisches klar in Wasser, so verdünnt man das Ganze mit Wasser, neutralisiert die filtrierte Lösung mit $PbCO_3$ und zerlegt das auskrystallisierte Bleisalz durch H_2S (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* 4, 242). — Teigige Masse. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert beim Schmelzen mit Kali zunächst Pyrenmonosulfonsäure (S. 198) und dann komplizierte Produkte. Beim Destillieren des Kaliumsalzes mit Ferrocyankalium und Eisenfeile erhält man Pyren, das Nitril der Pyrencarbonsäure (Bd. IX, S. 712) und das Dinitril der Pyrendicarbonsäure (Bd. IX, S. 965). — $K_2C_{16}H_8O_6S_2 + 2^1/_2H_2O$. Hellgelbes Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt. Verliert im Exsiccator oder bei 100° $2H_2O$. — $CaC_{16}H_8O_6S_2 + 2H_2O$. Gelbes Pulver. Verliert über Schwefelsäure 1 H_2O. — $BaC_{16}H_8O_6S_2 + 3^1/_2H_2O$. Schwefelgelbe Häute.

9. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6S_2$.

Disulfonsäuren $C_{20}H_{14}O_6S_2$.

1. ***Leichter lösliche Dinaphthyl-(2.2')-disulfonsäure-(x.x)*** $C_{20}H_{14}O_6S_2 = C_{20}H_{12}(SO_3H)_2$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von 10 g Dinaphthyl-(2.2') (Bd. V, S. 727) mit 7 g konz. Schwefelsäure auf 180—200°, neben der schwerer löslichen Dinaphthyl-(2.2')-disulfonsäure-(x.x) (s. u.); man trennt die Säuren in Form ihrer Barium- oder Bleisalze (SMITH, TAKAMATSU, *Soc.* 39, 553; vgl. S., *Soc.* 32, 557). — Gelbliche Schuppen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Äther, schwer in Alkohol (S.). — $BaC_{20}H_{12}O_6S_2 + xH_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (S.; S., T.). — $PbC_{20}H_{12}O_6S_2 + xH_2O$. Hellgelbes Krystallpulver (S.; S., T.).

2. ***Schwerer lösliche Dinaphthyl-(2.2')-disulfonsäure-(x.x)*** $C_{20}H_{14}O_6S_2 = C_{20}H_{12}(SO_3H)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Ähnelt der leichter löslichen isomeren Säure (SMITH, *Soc.* 32, 558). — Bariumsalz. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (S.; S., TAKAMATSU, *Soc.* 39, 553).

10. Disulfonsäure $C_nH_{2n-30}O_6S_2$.

1.3.5-Triphenyl-benzol]-disulfonsäure-(x.x) $C_{24}H_{18}O_6S_2 = C_{24}H_{16}(SO_3H)_2$. *B.* Aus 1.3.5-Triphenyl-benzol (Bd. V, S. 737) und Pyroschwefelsäure bei 100° (MELLIN, *B.* 23, 2536). — $BaC_{24}H_{16}O_6S_2$ (bei 130°). Täfelchen.

C. Trisulfonsäuren.

1. Trisulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_9S_3$.

1. Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) $C_6H_6O_9S_3 = C_6H_3(SO_3H)_3$. *B.* Man löst 10 g Benzol in 70 g konz. Schwefelsäure, gibt 35—40 g P_2O_5 hinzu und erhitzt 5—6 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 280—290° (SENHOFER, *A.* **174**, 243). Man erhitzt 15 g m-benzoldisulfonsaures Kalium mit 18 g konz. Schwefelsäure etwa 15 Minuten auf freiem Feuer, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen und die teigige Masse anfängt aufzuschwellen (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 329). — *Darst.* Man erhitzt m-Benzoldisulfonsäure bezw. ihr Alkalisalz mit $1^1/_2$ Tln. Natriumpolysulfat $NaH_3(SO_4)_2$ [durch Erhitzen molekularer Mengen von Natriumdisulfat mit wäßr. Schwefelsäure erhalten] auf 280—300° bis zur beginnenden Verkohlung, nimmt die Schmelze in Wasser auf, fällt die Sulfonsäure mit Bleicarbonat und zerlegt das Bleisalz mit H_2S (LAMBERTS, D. R. P. 113784; *C.* **1900** II, 883). — Die freie Säure krystallisiert in wasserhaltigen Nadeln, die rasch zerfließen und bei 100° noch $3H_2O$ zurückhalten (SEN., *A.* **174**, 246). Zersetzt sich oberhalb 100° (SEN., *A.* **174**, 246). — Beim Versetzen des Silbersalzes mit Bromwasser entstehen AgBr und freie Benzoltrisulfonsäure (J., W.). Analog reagiert Jod (J., W.). Wird selbst bei 1-stdg. Kochen mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen (J., W.). Beim Erhitzen des Trichlorids mit überschüssigem PCl_5 auf 200—210° resultiert 1.3.5-Trichlor-benzol (J., W.). Gibt beim Schmelzen mit Ätzkali erst Phenol-disulfonsäure-(3.5) (S. 252) und dann 1.3-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(5) (S. 298) (SEN., *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **78** II, 678; *J.* **1879**, 749; vgl. auch BARTH, v. SCHMIDT, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **79** II, 633; *B.* **12**, 1260); beim Schmelzen mit Natron entsteht aber sofort Phloroglucin (BARTH, SCHREDER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **79** II, 294; *B.* **12**, 422). Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit 3 Mol.-Gew. KCN und längeres Kochen des erhaltenen Nitrils mit alkoh. Kali wird Trimesinsäure erhalten (J., W.).

$K_3C_6H_3O_9S_3 + 3H_2O$. Tafeln. Monoklin prismatisch (HUNTINGTON, *Am.* **9**, 333; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 344). Verwittert an trockner warmer Luft (SEN., *A.* **174**, 245). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 20° 35,46 Tle. wasserfreies Salz (J., W.). — $Ag_3C_6H_3O_9S_3 + 2H_2O$. Nadeln (SEN., *A.* **174**, 247). — $Ba_3(C_6H_3O_9S_3)_2$. Nadeln (aus Wasser) (SEN., *A.* **174**, 247). — — $Ba_3(C_6H_3O_9S_3)_2 + 6H_2O$. Krystalle (SEN., *A.* **174**, 247). — $Pb_3(C_6H_3O_9S_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (SEN., *A.* **174**, 248).

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_9S_3 = C_6H_3(SO_3 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) und C_2H_5I am Rückflußkühler (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 337). Bei der Einw. des Trichlorids der Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5), gemischt mit überschüssigem Benzol, auf die berechnete Menge Natriumäthylat (J., W.). — Krystalle (aus Benzol). F: 147°. Zersetzt sich schon bei längerem Erhitzen auf 110° unter Bildung von Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5). Unlöslich in Ligroin, löslich in Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol in freie Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) und Diäthyläther.

Trichlorid $C_6H_3O_6Cl_3S_3 = C_6H_3(SO_2Cl)_3$. *B.* Aus dem bei 150° getrockneten Kaliumsalz der Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) und PCl_5 im geschlossenen Rohr bei 150° (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 335). — Nadeln (aus $CHCl_3$), Blätter (aus Benzol). F: 184° (unkorr.) (J., W.). Sublimiert oberhalb 200° in Nadeln (J., W.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Methylalkohol oder Äthylalkohol und Ligroin, schwer in Äther, leicht in Benzol, CS_2, Eisessig und $CHCl_3$ (J., W.). — Gibt bei der Reduktion mit Sn und HCl Trithiophloroglucin (Bd. VI, S. 1107) (POLLAK, CARNIOL, *B.* **42**, 3252; vgl. P., TUCAKOVIĆ, *M.* **31**, 705). Beim Kochen mit Alkohol entsteht freie Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) (J., W.).

Triamid $C_6H_9O_6N_3S_3 = C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)_3$. *B.* Aus dem Trichlorid der Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) und Ammoniak oder Ammoniumcarbonat (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 338). — Nadeln (aus Alkohol oder siedendem Wasser). F: 310—315° (unkorr.). Unlöslich in Äther, $CHCl_3$, Ligroin und Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, weniger in Benzol. 1000 Tle. Wasser lösen bei 25° 1,5 Tle. — $Ag_3C_6H_6O_6N_3S_3$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Hg_3(C_6H_6O_6N_3S_3)_2$. Niederschlag, erhalten durch Kochen des Amids (1 Tl.) mit HgO (dargestellt aus 1,3 Tln. $HgCl_2$). — $(HO \cdot Hg)_3C_6H_6O_6N_3S_3$ (bei 100°). Niederschlag, erhalten durch Kochen einer Lösung des Amids (1 Tl.) mit HgO (dargestellt aus 2,6 Tln. $HgCl_2$).

N.N'.N''-Tribenzoyl-[benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-triamid] $C_{27}H_{21}O_9N_3S_3 = C_6H_3(SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-triamid und Benzoylchlorid bei 140° (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 343). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Kaum löslich in Wasser, Äther, $CHCl_3$ und Eisessig, mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in

Ligroin, CS_2 und Benzol. Leicht löslich in Alkalien. — Bei längerem Erhitzen auf 150—180° entsteht Kyaphenin (Syst. No. 3818). — $Na_3C_{27}H_{18}O_9N_3S_3$. Firnisartig. — $Ba_3(C_{27}H_{18}O_9N_3S_3)_2 + 12H_2O$. Firnis; löslich in Wasser.

N.N'.N''- Tris - [α - chlor - benzal] - [benzol - trisulfonsäure - (1.3.5) - triamid] $C_{27}H_{18}O_6N_3Cl_3S_3 = C_6H_3(SO_2 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus N.N'.N''-Tribenzoyl-[benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-triamid] und PCl_5 (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 345). — Kubische Krystalle. Zersetzt sich bei 225° und wird bei ca. 245° flüssig. Unlöslich in Benzol, Ligroin und $CHCl_3$, etwas löslich in Äther.

2. 1-Methyl-benzol-trisulfonsäure-(2.4.6), Toluol-trisulfonsäure-(2.4.6) $C_7H_8O_9S_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(SO_3H)_3$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. des Kaliumsalzes der Toluol-disulfonsäure-(2.4) mit 3 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure allmählich auf 240°, stellt aus der gebildeten Säure erst das Barium-, dann das Kaliumsalz dar und behandelt dieses mit PCl_5; das so erhaltene Trichlorid wird erst mit Wasser, dann mit Äther gewaschen und endlich durch Erhitzen mit 12 Tln. Wasser auf 130—140° in die freie Säure übergeführt (KLASON, *B.* **14**, 307). — Nadeln (aus Wasser). Enthält, im Vakuum getrocknet, 6 Mol. H_2O. Verliert bei 100° 3 H_2O und schmilzt bei 145°. Die bei 100° getrocknete Säure zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_3C_7H_5O_9S_3 + 3^1/_2 H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_7H_5O_9S_3)_2 + 14H_2O$. Krystalle. In Wasser leicht löslich. — $Pb_3(C_7H_5O_9S_3)_2 + 8H_2O$. Undeutliche Krystalle.

Trichlorid $C_7H_5O_6Cl_3S_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(SO_2Cl)_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln (aus $CHCl_3$). F: 153°; sehr schwer löslich in siedendem Äther (KLASON, *B.* **14**, 309).

Triamid $C_7H_{11}O_6N_3S_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(SO_2 \cdot NH_2)_3$. *B.* Aus dem Trichlorid der Toluol-trisulfonsäure-(2.4.6) und Ammoniak (KLASON, *B.* **14**, 309). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Ammoniak.

2. Trisulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_9S_3$.

Trisulfonsäuren $C_{10}H_8O_9S_3$.

1. ***Naphthalin-trisulfonsäure-(1.2.5)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.5) (Syst. No. 1924) durch folgeweise Diazotierung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsproduktes mittels $KMnO_4$ (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — Natriumsalz. Sehr leicht lösliche, schwer krystallisierende Masse.

2. ***Naphthalin-trisulfonsäure-(1.2.6)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.6) (Syst. No. 1924) analog der Bildung der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.2.5) (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — Natriumsalz. Leicht lösliche Krystallmasse.

3. ***Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$. *B.* Man sulfuriert das bei 120° getrocknete Natriumsalz der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (S. 212) zunächst mit Schwefelsäuremonohydrat, dann mit rauchender Schwefelsäure (67% SO_3 enthaltend) bei 50° und erhitzt schließlich auf 90° (ERDMANN, *B.* **32**, 3188). Durch Oxydation von Naphthalin-sulfinsäure-(2)-disulfonsäure-(4.8) (Syst. No. 1591) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1158). Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.8) (Syst. No. 1924) durch folgeweise Diazotierung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifen des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsproduktes mit $KMnO_4$ (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — Amorphe Masse, die durch Wasseranziehung leicht zu einem dünnflüssigen Öl zerfließt, das Cellulose verkohlt und NaCl unter Aufbrausen zerlegt (E.). Liefert beim Verschmelzen mit Alkalipolysulfiden einen substantiven Baumwollfarbstoff (KALLE & Co., D. R. P. 98439; *Frdl.* **5**, 445). Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 250° entsteht 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 214) (KALLE & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 148). Zur Gehaltsbestimmung der Säure eignet sich ihr Anilinsalz (Syst. No. 1598) (E.). — $Na_3C_{10}H_5O_9S_3$. Nadeln (aus Alkohol) (G.). — $CeC_{10}H_5O_9S_3 + {}^3/_4 H_2O$. Schuppen. Verwittert schon an der Luft (E., NIESZYTKA, *A.* **361**, 177). 100 g Wasser lösen bei 15° 16,41 g, bei 100° 42,58 g Salz; 100 g Methylalkohol lösen bei 15° 0,17 g, 100 g Äthylalkohol bei 15° 0,03 g Salz.

Trichlorid $C_{10}H_5O_6Cl_3S_3 = C_{10}H_5(SO_2Cl)_3$. Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 146° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1159).

4. ***Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Sulfurieren von Naphthalin mit viel rauchender Schwefelsäure von 24% SO_3 bei 180° oder von 40% SO_3 bei Wasserbadtemperatur (Erdmann, *B.* **32**, 3187; vgl. Gürke, Rudolph, D. R. P. 38281; *Frdl.* **1**, 385). Beim Erhitzen von Naphthalin mit einem beträchtlichen Überschuß von Chlorsulfonsäure auf 150° (Armstrong, Wynne, *Chem. N.* **57**, 9). Aus Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen H (A., W., *Chem. N.* **62**, 162). — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge unter Druck auf 170—180° Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 277) (G., R.). Liefert beim Verschmelzen mit Alkalipolysulfiden (Kalle & Co., D. R. P. 98439; *Frdl.* **5**, 445) oder mit Alkalisulfiden (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 198049; *C.* **1908** I, 1815) Schwefelfarbstoffe. — $Na_3C_{10}H_5O_9S_3 + 5H_2O$. Nadeln (A., W., *Chem. N.* **57**, 9). — $CeC_{10}H_5O_9S_3 + {}^3/_4H_2O$. Gelbliche Schuppen. Verliert das Krystallwasser an der Luft allmählich (Erdmann, Nieszytka, *A.* **361**, 178). 100 g Wasser lösen bei 15° 19,69 g, bei 100° 58,94 g Salz. 100 g Methylalkohol lösen bei 15° 0,22 g, 100 g Äthylalkohol bei 15° 0,05 g Salz. — Bleisalz. Sehr leicht löslich (A., W., *Chem. N.* **57**, 9).

Trichlorid $C_{10}H_5O_6Cl_3S_3 = C_{10}H_5(SO_2Cl)_3$. Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 191° (Armstrong, Wynne, *Chem. N.* **62**, 162).

4-Chlor-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) $C_{10}H_7O_9ClS_3 = C_{10}H_4Cl(SO_3H)_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Chlor-naphthalin mit rauchender Schwefelsäure von 45% SO_3 auf 80° (Oehler, D. R. P. 76230; *Frdl.* **4**, 522). Beim Erhitzen von 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 auf 170° (Oe., D. R. P. 76230; *Frdl.* **4**, 522). Aus Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (Syst. No. 1924) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach Sandmeyer (Armstrong, Wynne, *Chem. N.* **62**, 162). — Nädelchen (aus sehr wenig Wasser) mit $4H_2O$ (Oe., D. R. P. 76230; *Frdl.* **4**, 523). — Wird durch Erhitzen mit Natronlauge unter Druck auf 150° in Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (S. 280) übergeführt (Oe., D. R. P. 77996; *Frdl.* **4**, 522).

Trichlorid $C_{10}H_4O_6Cl_4S_3 = C_{10}H_4Cl(SO_2Cl)_3$. Prismen (aus Benzol). F: 215° (Armstrong, Wynne, *Chem. N.* **62**, 162).

8-Nitro-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) $C_{10}H_7O_{11}NS_3 = O_2N \cdot C_{10}H_4(SO_3H)_3$. *B.* Beim Nitrieren von Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) mit Salpeterschwefelsäure (Koch, D. R. P. 56058; *Frdl.* **2**, 260). — Bei der Reduktion mit Eisenspänen und Schwefelsäure wird Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Syst. No. 1924) gebildet (Koch). Beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck auf 100° entsteht dagegen Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Syst. No. 1924) (Kalle & Co., D. R. P. 176621; *C.* **1906** II, 1746).

5. ***Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$. *B.* Durch Sulfurierung von Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (S. 215) mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Cassella & Co., D. R. P. 75432; *Frdl.* **3**, 484). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.7) oder aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) durch folgeweise Diazotierung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsproduktes mittels $KMnO_4$ (Bayer & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge auf 260° 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 215) (Kalle & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 149). Liefert beim Verschmelzen mit Alkalipolysulfiden einen Schwefelfarbstoff (Kalle & Co., D. R. P. 98439; *Frdl.* **5**, 445). — Natriumsalz. Leicht lösliche Krusten (Bay.). — $CeC_{10}H_5O_9S_3 + {}^5/_4H_2O$. Krusten. Verliert das Krystallwasser an der Luft. 100 g Wasser lösen bei 15° 26,76 g, bei 100° 165,42 g Salz; 100 g Methylalkohol lösen bei 15° 0,22 g, 100 g Äthylalkohol bei 15° 0,1 g Salz (Erdmann, Nieszytka, *A.* **361**, 180).

6. ***Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.8)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Syst. No. 1924) durch folgeweise Diazotierung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsproduktes mittels $KMnO_4$ (Bayer & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — Natriumsalz. Leicht lösliche Krusten oder krystallinische Massen.

7. ***Naphthalin-trisulfonsäure-(1.4.5)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) durch folgeweise Diazotierung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsproduktes mittels $KMnO_4$ (Bayer & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) durch folgeweise Diazotierung unter Anwendung von Schwefelsäure, Einleiten von SO_2 in die Diazolösung, Eintragen von Kupferpulver bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und Oxydation der entstandenen Sulfinsäuredisulfonsäure mit $KMnO_4$ (Gattermann, *B.* **32**, 1139, 1157). — Natriumsalz. Leicht lösliche, in der Wärme verwitternde Krystalle (B.).

Trichlorid $C_{10}H_5O_6Cl_3S_3 = C_{10}H_5(SO_2Cl)_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Naphthalintrisulfonsäure-(1.4.5) und PCl_5 (GATTERMANN, *B.* **32**, 1158). — Nadeln. F: 156—157°.

8. ***Naphthalin - trisulfonsäure - (1.4.6)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (Syst. No. 1924) oder aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Syst. No. 1924) durch folgeweise Diazotierung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsproduktes mittels $KMnO_4$ (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — Die Lösung des Natriumsalzes hinterließ beim Eindampfen eine gummiartige Masse, die leicht Feuchtigkeit anzieht.

9. ***Naphthalin - trisulfonsäure - (2.3.6)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 1924) durch folgeweise Diazotierung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsproduktes mittels $KMnO_4$ (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **67**, 299). Entsteht in analoger Weise aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7) (Syst. No. 1924) (B. & Co.). — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich (B. & Co.). — $K_3C_{10}H_5O_9S_3 + 3H_2O$. Krystallaggregate (aus Wasser) (A., W.).

Trichlorid $C_{10}H_5O_6Cl_3S_3 = C_{10}H_5(SO_2Cl)_3$. Tafeln (aus Benzol). F: 200° (A., W.).

3. Trisulfonsäure $C_nH_{2n-18}O_9S_3$.

Methyl-isopropyl-phenanthren-trisulfonsäure, Retentrisulfonsäure $C_{18}H_{18}O_9S_3 = C_{18}H_{15}(SO_3H)_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmem von Reten (Bd. V, S. 683) mit rauchender Schwefelsäure oder mit einem Gemisch von rauchender und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (EKSTRAND, *A.* **185**, 93). — Prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Wird aus der wäßr. Lösung durch H_2SO_4 nicht gefällt. — $Ba_3(C_{18}H_{15}O_9S_3)_2 + 18H_2O$ (bei 15°). Nadeln oder Prismen. Die Nadeln lösen sich in 15—16 Tln. Wasser, die Prismen in 11—12 Tln. Wasser von 10—15°. Enthält bei 100° noch $3H_2O$. — $Pb_3(C_{18}H_{15}O_9S_3)_2 + 18H_2O$ (bei 15°). Nadeln; etwas löslicher als das Bariumsalz. Enthält bei 100° noch $3H_2O$.

4. Trisulfonsäure $C_nH_{2n-22}O_9S_3$.

Triphenylmethan-trisulfonsäure $C_{19}H_{16}O_9S_3 = CH(C_6H_4 \cdot SO_3H)_3$. *B.* Durch Erwärmen von Triphenylmethan mit rauchender Schwefelsäure (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* **5**, 908). — Verhalten des Kaliumsalzes beim Schmelzen mit KOH: HEMILIAN, *B.* **7**, 1205. — $Ba_3(C_{19}H_{13}O_9S_3)_2 + 8H_2O$. Nadeln; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.).

D. Tetrasulfonsäuren.

1. Tetrasulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{12}S_4$.

Tetrasulfonsäuren $C_{10}H_8O_{12}S_4$.

1. ***Naphthalin - tetrasulfonsäure - (1.3.5.7)*** $C_{10}H_8O_{12}S_4 = C_{10}H_4(SO_3H)_4$. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **4**, 517, 623 — *B.* Aus Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (S. 215) mit rauchender Schwefelsäure erst bei 90°, dann bei 250—260° (BAYER & Co., D. R. P. 79054, 80464; *Frdl.* **4**, 589, 605; vgl. auch SENHOFER, *B.* **8**, 1486; *M.* **3**, 112. — Beim Verschmelzen mit Alkali entsteht zunächst eine (nicht näher beschriebene) Naphtholtrisulfonsäure (BAYER & Co., D. R. P. 79054, 80464; *Frdl.* **4**, 589, 605), dann 1.3-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7) (Gelbsäure) (S. 304) und 1.5-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7) (Rotsäure) (S. 305) (BAYER & Co., D. R. P. 89054, 80464; *Frdl.* **4**, 589, 605; FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1613; vgl. auch BAYER & Co., D. R. P. 89242; *Frdl.* **4**, 592), endlich 1.3.5-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) (?) (S. 312) (BAYER & Co., D. R. P. 80464; *Frdl.* **4**, 605). Liefert beim Verschmelzen mit Alkalipolysulfiden einen Schwefelfarbstoff (KALLE & Co., D. R. P. 98439; *Frdl.* **5**, 445). — Natriumsalz. Schwerer sandiger Niederschlag (BAYER & Co., D. R. P. 80464; *Frdl.* **4**, 605). — Das Chlorid bildet würfelähnliche, in Benzol oder Aceton schwer lösliche Krystalle (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **4**, 517).

2. ***Naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7)*** $C_{10}H_8O_{12}S_4 = C_{10}H_4(SO_3H)_4$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Syst. No. 1924) durch folgeweise Diazotierung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifen des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsproduktes mittels $KMnO_4$ (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — Natriumsalz. Leicht lösliche Krystallmasse (B. & Co.). — Das Chlorid bildet in Benzol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 309—310° (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **4**, 517).

3. ***Naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.6.8)*** $C_{10}H_8O_{12}S_4 = C_{10}H_4(SO_3H)_4$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Syst. No. 1924) durch folgeweise Diazotierung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsproduktes mittels $KMnO_4$ (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — Natriumsalz. Leicht lösliche Krystalle (B. & Co.). — Bariumsalz. Ziemlich schwer lösliche Krystalle (B. & Co.). — Das Chlorid bildet in Benzol sehr schwer lösliche, in Aceton leichter lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 282—283° (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **4**, 517).

2. Tetrasulfonsäure $C_nH_{2n-14}O_{12}S_4$.

Dibenzyltetrasulfonsäure $C_{14}H_{14}O_{12}S_4 = C_{14}H_{10}(SO_3H)_4$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Dibenzyl-disulfonsäure-(4.4′) (?) (S. 221) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf geschmolzenes Dibenzyl (KADE, *B.* **6**, 954). — $K_4C_{14}H_{10}O_{12}S_4 + 3H_2O$. In Wasser etwas schwerer löslich als das Kaliumsalz der Dibenzyldisulfonsäure.

3. Tetrasulfonsäure $C_nH_{2n-26}O_{12}S_4$.

Dinaphthyl-(2.2′)-tetrasulfonsäure-(x.x.x′.x′) $C_{20}H_{14}O_{12}S_4 = C_{20}H_{10}(SO_3H)_4$. *B.* Aus β.β-Dinaphthyl (Bd. V, S. 727) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (SMITH, TAKAMATSU, *Soc.* **39**, 554). — $Pb_2C_{20}H_{10}O_{12}S_4 + 6H_2O$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4. Tetrasulfonsäure $C_nH_{2n-30}O_{12}S_4$.

[α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan]-tetrasulfonsäure-(x.x.x.x) $C_{26}H_{22}O_{12}S_4 = C_{26}H_{18}(SO_3H)_4$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan mit 8 Tln. konz. Schwefelsäure (ENGLER, *B.* **11**, 929). — Krystallinische Masse (aus Alkohol). Zerfließt an der Luft. Löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther und Chloroform. Gibt beim Schmelzen mit Kali Tetraoxy-α.α.β.β-tetraphenyl-äthan (Bd. VI, S. 1183). — $Ba_2C_{26}H_{18}O_{12}S_4$ (bei 110°). Krystallinisch. In Wasser leicht löslich.

5. Tetrasulfonsäure $C_nH_{2n-32}O_{12}S_4$.

[Tetraphenyl-äthylen]-tetrasulfonsäure-(x.x.x.x) $C_{26}H_{20}O_{12}S_4 = C_{26}H_{16}(SO_3H)_4$. *B.* Durch Erhitzen von Tetraphenyläthylen mit konz. Schwefelsäure (BEHR, *B.* **5**, 278). — Gibt beim Schmelzen mit Kali Tetraoxytetraphenyläthylen (Bd. VI, S. 1184). — Das Bariumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert nicht.

E. Oxy-sulfonsäuren.

In diese Klasse von Verbindungen gehören die zahlreichen Mono- und Polysulfonsäuren der beiden Naphthole und der Polyoxynaphthaline. Entsprechend den „Leitsätzen für die systematische Anordnung“ (vgl. Bd. I, S. 17, Zeile 1—10) erfolgt die Einteilung und Anordnung dieser Oxynaphthalinsulfonsäuren in diesem Handbuche nach den zugrunde liegenden Oxynaphthalinen. Es werden also z. B. alle Sulfonsäuren des 1.3-Dioxy-naphthalins an einer Stelle unter der Überschrift Sulfonsäuren des 1.3-Dioxy-naphthalins angeordnet, und zwar

zuerst alle 1.3-Dioxy-naphthalinmonosulfonsäuren, darauf alle 1.3-Dioxy-naphthalindisulfonsäuren; darauf folgen dann die Sulfonsäuren des 1.4-Dioxy-naphthalins in analoger Reihenfolge usw. Da es bei Benutzung des Handbuchs für manche Zwecke erwünscht sein kann, eine bestimmte Verbindung dieser Art mit ihren Isomeren zu vergleichen, so folgt hier eine Übersicht der Oxynaphthalinsulfonsäuren in Gruppen von Isomeren mit Angabe der Seitenzahl für jede einzelne Verbindung.

Die Bezifferung der Oxynaphthalinsulfonsäuren erfolgt in der Originalliteratur fast immer in der Weise, daß die vorhandenen Hydroxylgruppen möglichst kleine Ziffern erhalten. Mit dieser Stellungsbezeichnung sind die einzelnen Verbindungen auch in diesem Handbuche aufgeführt worden. In der hier folgenden Übersicht sind in Übereinstimmung mit dem von R. Stelzner bearbeiteten „Literatur-Register der Organischen Chemie“ den so bezifferten Namen auch die gleichbedeutenden zugefügt, die sich ergeben, wenn statt der Hydroxylgruppen die Sulfogruppen möglichst kleine Ziffern erhalten. Die Umdeutung eines so bezifferten Namens in die gewöhnliche Form und die schnelle Auffindung werden hierdurch erleichtert.

Übersicht der Oxynaphthalinsulfonsäuren.

		Seite
1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)		269
1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)	= 4-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)	270
1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 4-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1)	271
1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)	= 5-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1)	273
1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)	= 5-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)	274
1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)	= 8-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)	274
1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)	= 8-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1)	275
2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1)		281
2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 3-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1)	282
2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)	= 6-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1)	282
2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)	= 6-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)	282
2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)	= 7-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)	285
2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)	= 7-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1)	286
1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4)	= 4-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	276
1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.5)	= 5-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.6	276
1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)		277
1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 4-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)	277
1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)	= 4-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.6)	278
1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.8)	= 8-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)	278
1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6)	= 4-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.7)	278
1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7)	= 4-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)	279
1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.8)	= 4-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.5)	279
1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.8)	= 5-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.4)	279
1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8)	= 8-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	279
2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.7)		288
2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 3-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)	288
2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)	= 3-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.6)	289
2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7)	= 3-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)	290
2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.8)	= 3-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.5)	290
2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)	= 6-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	290
2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8)	= 7-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	290
1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.7)	= 4-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6)	280
1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.8)	= 4-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5)	280
1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8)	= 8-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6)	280
2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7)		291
2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.7)	= 7-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(2.3.6)	291
2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8)	= 7-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6)	291
2-Oxy-naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7)		292

		Seite
1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 3.4-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) . .	303
1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)	= 5.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) . .	303
1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)	= 5.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) . .	304
1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)	= 5.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) . .	304
1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)	= 6.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) . .	304
1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)	. . . .	305
1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)	= 4.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) . .	305
1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 4.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) . .	305
1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)	= 4.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) . .	305
1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 4.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) . .	305
1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)	= 4.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) . .	306
1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 4.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) . .	306
1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)	= 4.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) . .	306
1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 4.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) . .	306
2.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)	= 6.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) . .	308
2.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)	= 3.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) . .	308

1.2-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 3.4-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)	303
1.3-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)	= 5.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	304
1.5-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)	= 4.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.6)	305
1.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 3.5-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)	306
1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4)	= 4.5-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	307
1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 4.5-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)	307
1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x)	. . . .	308
2.3-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)	= 6.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	308
2.6-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x)	. . . .	308
2.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 3.6-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)	309

1.3.5-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)	= 4.6.8-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) .	312
1.3.8-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)	= 4.5.7-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) .	312
1.6.7-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)	= 4.6.7-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) .	312

Systematische Untersuchungen über Bildung von Oxynaphthalinsulfonsäuren aus Aminonaphthalinsulfonsäuren durch Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung und darauffolgende Zerlegung der entstandenen Schwefligsäureester mit Alkalien, sowie über die umgekehrte Reaktion — Erhitzen von Oxynaphthalinsulfonsäuren mit Natriumdisulfitlösung und Umwandlung der gebildeten Schwefligsäureester durch Ammoniak (bezw. Amine) in Aminonaphthalinsulfonsäuren (bezw. deren N-Alkyl- oder N-Aryl-Derivate) — siehe: BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 49; **70**, 345; **71**, 433; BU., STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; BU., SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 249; BU., UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 201; vgl. dazu BAYER & Co., D. R. P. 109102; *Frdl.* **5**, 164; *C.* **1900** II, 359; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 115335, 117471, 120016, 121683, 122570, 125589, 126136, 132431, 134401; *Frdl.* **6**, 185, 186, 187, 189, 190, 192, 193, 194, 196; *C.* **1901** I, 349, 1074; II, 74, 670, 1136, 1138, 1244; **1902** II, 81, 868.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäure einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n}O$.

Sulfonsäure des Cyclohexanols $C_6H_{12}O = HO \cdot C_6H_{11}$ (Bd. VI, S. 5).

„cis"-Cyclohexanol-(1)-sulfonsäure-(2) $C_6H_{12}O_4S = HO \cdot C_6H_{10} \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Cyclohexenoxyd $C_6H_{10}{>}O$ (Syst. No. 2363) und Natriumdisulfitlösung bei 110—115° (BRUNEL, *C. r.* **137**, 63; *Bl.* [3] **29**, 884; *A. ch.* [8] **6**, 249). — $NaC_6H_{11}O_4S + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

b) Sulfonsäure einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-4}O$.

Acetylderivat des α-Brom-[d-campher]-π-sulfamids $C_{12}H_{18}O_4NBrS$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C$ / BrC $>C_8H_{13} \cdot SO_2 \cdot NH_2$ oder OC / BrHC $>C_8H_{13} \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ siehe bei α-Brom-[d-campher]-π-sulfamid, S. 321.

c) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Sulfonsäuren des Oxybenzols $C_6H_6O = HO \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 110).

Phenolmonosulfonsäuren.

o-Phenolsulfonsäure und ihre Derivate.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2), Phenol-sulfonsäure-(2), o-Phenolsulfonsäure $C_6H_6O_4S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bildet sich in überwiegender Menge neben wenig p-Phenolsulfonsäure (S. 241) beim Behandeln von Phenol mit Schwefelsäure bei niedriger Temperatur (KEKULÉ, *Z.* **1867**, 199; *B.* **2**, 330; vgl. POST, *B.* **8**, 1548; *A.* **205**, 64; OBERMILLER, *B.* **40**, 3628; **41**, 696). Neben p-Phenolsulfonsäure bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Phenol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Ж.* **1**, 131; *Z.* **1869**, 298). Durch Kochen von diazotierter o-Anilinsulfonsäure mit verd. Salzsäure (KREIS, *A.* **286**, 386). Durch Erhitzen von diazotierter 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° (POST, *B.* **8**, 1549). — *Darst.* Man trägt 50 g Phenol in 50 g konz. Schwefelsäure ein, erwärmt $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade, läßt 3 Tage stehen, gießt in Wasser und führt die gebildeten Sulfonsäuren durch Bleicarbonat in die Bleisalze über, versetzt deren Lösung mit Pottasche und krystallisiert das Gemisch der Kaliumsalze fraktioniert um, wobei zuerst das Kaliumsalz der in geringerer Menge gebildeten p-Phenolsulfonsäure auskrystallisiert; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser läßt sich reines o-phenolsulfonsaures Kalium erhalten (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 113). Man vermischt 200 g Phenol mit 100 g Schwefelsäuremonohydrat bei 35—40°, kühlt ab und vermischt unterhalb +20° mit noch 200 g Säure. Nach 6—8-stdg. Rühren gießt man in $1^1/_2$ l Wasser, sättigt die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Bleicarbonat und nach der Filtration weiter mit Bariumcarbonat ab, bis die Reaktion auf Kongopapier eben verschwindet. Die filtrierte Lösung dampft man so lange ein, bis die über den ausgeschiedenen Krystallen stehende Mutterlauge in der Kälte das spezifische Gewicht 1,18—1,20 zeigt. Die so ausgeschiedenen Krystalle des primären Bariumsalzes der o-Phenolsulfonsäure werden durch vorsichtiges Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit (OBERMILLER, *B.* **40**, 3637; vgl. *B.* **41**, 698). Zur Trennung der o-Phenolsulfonsäure von der p-Phenolsulfonsäure in Form des schwerer löslichen primären Bariumsalzes $Ba(C_6H_5O_4S)_2$ oder des schwerer löslichen sekundären Magnesiumsalzes $MgC_6H_4O_4S$ vgl. auch OB., D. R. P. 202168; *Frdl.* **9**, 144; *C.* **1908** II, 1220.

Krystalle mit $^3/_4$ H_2O; schmilzt etwas über 50° und beginnt dann, sich zu zersetzen (ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **109**, 228; *B.* **22** Ref., 686). Außerordentlich leicht löslich in Wasser (OB., *B.* **40**, 3632). Acidität des phenolischen Hydroxyls: OB., *Z. a. Ch.* **59**, 80; vgl. THIEL, *Z. a. Ch.* **59**, 371. Verlauf der Leitfähigkeit bei der Neutralisation durch Natronlauge („Leitfähigkeitstitration"): THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 739, 740. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Kalilauge: A.-LE C., *C. r.* **109**, 307; *B.* **22** Ref., 686. Gibt mit $FeCl_3$ intensive Violettfärbung (OB., *B.* **40**, 3631). — Die freie o-Phenolsulfonsäure geht beim Erwärmen mit Schwefelsäure in die p-Phenolsulfonsäure über; die Umwandlung erfolgt um so schneller, je höher man erhitzt und je konzentrierter die Lösungen sind (POST, *B.* **8**, 1547; *A.* **205**, 64; vgl. KE., *B.* **2**, 330; OB., *B.* **40**, 3626). o-Phenolsulfonsäure gibt mit einem geringen Überschuß von Bromlauge (Lösung von KBr und $KBrO_3$) in warmer salzsaurer Lösung quantitativ 2.4.6-Tribrom-phenol (Bd. VI, S. 203) und H_2SO_4 (OB., *B.* **42**, 4365). Beim Schmelzen mit Ätzkali (KE., *Z.* **1867**, 643; BARTH, SENHOFER, *B.* **9**, 973; DEGENER, *J. pr.* [2] **20**, 301) oder mit Ätznatron (DEG.) entsteht Brenzcatechin (Bd. VI, S. 759); in der Kalischmelze wird außerdem etwas 2.4'-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 990) gebildet (HERZIG, *M.* **1**, 668). Erhitzt man o-phenolsulfonsaures Kalium mit Benzoylchlorid auf 140—150° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Pottaschelösung, so erhält man durch Ausziehen mit Äther Phenylbenzoat (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1868**, 77; SOLOMANOW, *Ж.* **1**, 129; *Z.* **1869**, 296). — Ein Gemisch von wenig o- und viel p-Phenolsulfonsäure wird als Antisepticum („Aseptol") angewandt (A.-LE C., *C. r.* **109**, 308; OB., *B.* **40**, 3625; **41**, 696; vgl. SERRANT, *C. r.* **100**, 1465, 1544; *J. Th.* **1885**, 497). — $NH_4C_6H_5O_4S$. Tafeln (VIAL, *Bl.* [3] **35**, 165). — $LiC_6H_5O_4S + H_2O$. Weiße Tafeln (V.). — $NaC_6H_5O_4S$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (KR., *A.* **286**, 386).

— $NaC_6H_5O_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Weiße, fächerförmig gruppierte Nadeln (V.). — $NaC_6H_5O_4S + 1\frac{1}{2}H_2O$ (BARTH, SEN., *B.* **9**, 974; vgl. OB.). Weiße Tafeln (V.). — $KC_6H_5O_4S$. Weiße Täfelchen oder Nadeln (V.). F: 255—260° (OB., *B.* **40**, 3643). — $KC_6H_5O_4S + 2H_2O$. Nadeln. Rhombisch bipyramidal (BREZINA, *M.* **1**, 666; OFFRET, *C. r.* **109**, 227; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 329). F: 235—240° (SOLOMANOW, Ж. **1**, 128; *Z.* **1869**, 295): 240° (BARTH, SEN., *B.* **9**, 973; HERZIG, *M.* **1**, 667). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **109**, 306. — $Cu(C_6H_5O_4S)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelblich-grüne monokline (PROST, *Bl.* [3] **35**, 161) Prismen (V.). — $Cu(C_6H_5O_4S)_2 + 4H_2O$. Smaragdgrüne sechsseitige Tafeln (LEY, ERLER, *Z. a. Ch.* **56**, 412). — $CuC_6H_4O_4S + 2H_2O$. Braune Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (LEY, ER., *Z. a. Ch.* **56**, 414). — $HO\cdot CuC_6H_5O_4S + 2NH_3 + 2H_2O$. Smaragdgrüne prismatische Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser; wird von heißem Wasser zersetzt (LEY, ER., *Z. a. Ch.* **56**, 414). — $AgC_6H_5O_4S$. Weiße, am Licht sich schwärzende Krystalle; leicht löslich in Wasser (V.). — $Mg(C_6H_5O_4S)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Weiße Tafeln (V.; vgl. OB., *B.* **40**, 3645). — $Ca(C_6H_5O_4S)_2 + 3H_2O$. Weiße Nadeln; löslich in Wasser mit gelber Farbe (V.). — $Sr(C_6H_5O_4S)_2 + 3H_2O$. Weiße (V.) rhombische (PROST, *Bl.* [3] **35**, 160) Krystalle; farblos löslich in Wasser (V.). — $Ba(C_6H_5O_4S)_2 + H_2O$. Prismen mit abgestumpften Enden (CHAMOT, PRATT, *Am. Soc.* **31**, 924), Tafeln (V.) oder Nadeln (V.; OB., *B.* **40**, 3644). Löslich in Wasser von 15° zu 10%, von 100° zu 60% (V.; vgl. OB., *B.* **40**, 3643). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **109**, 307. — $Zn(C_6H_5O_4S)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Weiße Krystalle (V.). — $Cd(C_6H_5O_4S)_2 + 2H_2O$. Weiße Krystalle (V.). — $Al_2(C_6H_5O_4S)_6 + 14H_2O$. Schwach graugefärbte Nadeln (V.). — $Pb(C_6H_5O_4S)_2 + H_2O$. Weiße Nadeln (V.) oder Tafeln (BARTH, SEN., *B.* **9**, 974). Einmal ausgeschieden, löst es sich sehr schwer (BARTH, SEN., *B.* **9**, 974). — $PbC_6H_4O_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Blättrige Nädelchen und Schüppchen. Verliert das Krystallwasser bei 120—130° (OB., *B.* **40**, 3646). — $Pb[HO\cdot PbC_6H_4O_4S]_2$. Krystallpulver (OB., *B.* **40**, 3646). — $Cr_2(C_6H_5O_4S)_6 + 7H_2O$. Grüne körnige Masse (V.). — $Mn(C_6H_5O_4S)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Schwach rosagefärbte Krystalle (V.). — $Fe(C_6H_5O_4S)_2 + 2H_2O$. Schwarze durchscheinende Tafeln; löslich in Wasser mit grünlicher Farbe (V.). — $Co(C_6H_5O_4S)_2 + 4H_2O$. Rote monokline (PROST, *Bl.* [3] **35**, 163) Tafeln (V.). — $Ni(C_6H_5O_4S)_2 + 3H_2O$. Smaragdgrüne trikline (PROST, *Bl.* [3] **35**, 162) Krystalle (V.).

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(2), o-Anisolsulfonsäure $C_7H_8O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus o-Phenolsulfonsäure, Methyljodid und Ätzkali in Methylalkohol beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß (KEKULÉ, *Z.* **1867**, 200) oder am Rückflußkühler (HAITINGER, *M.* **4**, 173 Anm.). Aus Anisol (Bd. VI, S. 138) und konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (SHOBER, *Am.* **18**, 865; vgl. KEKULÉ, *Z.* **1867**, 201; vgl. dagegen MOODY, *Chem. N.* **65**, 247; *B.* **26** Ref., 606). Durch Oxydation von o-Anisolsulfinsäure (S. 19) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1153). Aus o-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) durch Erhitzen mit Methylalkohol (FRANKLIN, *Am.* **20**, 461). Bei der Behandlung von 2.2'-Dimethoxy-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 795) mit Chromsäure und Eisessig (H., *M.* **4**, 173). — Liefert beim Schmelzen mit viel Kali bei 300—330° Brenzcatechin (H.). — $KC_7H_7O_4S$. Nadeln (aus Alkohol) (G.). — $KC_7H_7O_4S + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei (H.).

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(2), o-Phenetolsulfonsäure $C_8H_{10}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus o-Phenolsulfonsäure durch Erhitzen mit Äthyljodid und Ätzkali in Alkohol im geschlossenen Gefäß (KEKULÉ, *Z.* **1867**, 200). Durch Erhitzen von o-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) mit Alkohol (FRANKLIN, *Am.* **20**, 462). Man schüttelt p-Bromphenetol (Bd. VI, S. 199) mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure und behandelt die entstandene Sulfonsäure mit Zinkstaub und Natronlauge (MOODY, *Chem. N.* **67**, 35; *B.* **27** Ref., 591). Durch Oxydation von o-Phenetolsulfinsäure (S. 19) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1154). — Die freie Säure ist eine krystallinische luftbeständige Masse (M.). — Lagert sich bei 3-stdg. Erhitzen im Luftstrom auf 100° in p-Phenetolsulfonsäure (S. 242) um (M.). — $NaC_8H_9O_4S + H_2O$. Nadeln (M.). — $KC_8H_9O_4S$. Nadeln (aus Alkohol) (G.).

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-chlorid, o-Anisolsulfonsäure-chlorid $C_7H_7O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Zerreiben des Kaliumsalzes der o-Anisolsulfonsäure mit der äquivalenten Menge PCl_5 (HAITINGER, *M.* **4**, 174). — Nadeln (aus Petroläther). F: ca. 55° (H.), 56° (FRANKLIN, *Am.* **20**, 461). — Durch Behandeln mit Zink und Salzsäure entsteht 2-Methoxy-thiophenol (Bd. VI, S. 793) (H.).

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-chlorid, o-Phenetolsulfonsäure-chlorid $C_8H_9O_3ClS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. Tafeln (aus Ligroin), Platten (aus Petroläther). F: 62° (MOODY, *Chem. N.* **67**, 35; *B.* **27** Ref., 591), 65—66° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1154).

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-amid, o-Anisolsulfonsäure-amid $C_7H_9O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* s. bei p-Anisolsulfonsäureamid (S. 243). — Nadeln (aus Wasser).

F: 169° (SHOBER, *Am.* **18**, 860), 169—170° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1153), 171°; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (FRANKLIN, *Am.* **20**, 460).

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-amid, o-Phenetolsulfonsäure-amid $C_8H_{11}O_3NS$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 163° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1154), 156° (MOODY, *Chem. N.* **67**, 35; *B.* **27** Ref., 591; FRANKLIN, *Am.* **20**, 462). Fast unlöslich in kaltem, wenig in heißem Wasser (F.).

N.N-Bis-[1-methoxy-benzol-sulfonyl-(2)]-hydroxylamin, N.N-Di-[o-anisol-sulfonyl]-hydroxylamin $C_{14}H_{15}O_7NS_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf o-Anisolsulfinsäure (S. 19) (GATTERMANN, *B.* **32**, 1142). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°.

4-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2), „α-Chlorphenolsulfonsäure" $C_6H_5O_4ClS = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B.* Man erwärmt p-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 186) mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure (D: 1,90) bei 100°, entfernt dann die freie Schwefelsäure durch Bariumcarbonat und setzt zu dem Filtrat Kaliumcarbonat in der Kälte hinzu (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* **157**, 130). Aus 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) durch Verschmelzen mit Alkali bei 170—190° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132423; *Frdl.* **6**, 118; *C.* **1902** II, 170; BOHN, Privatmitteilung). — Tafeln (aus Wasser) mit $1H_2O$, Säulen (aus CS_2) (PE., B.-PRED.). Zerfließlich; F: 75—76°; äußerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther, noch schwerer in CS_2, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol; gibt mit Eisenchlorid eine sehr intensive bläulich-violette Färbung (PE., B.-PRED.). — Beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht zunächst 4-Chlor-6-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 238) (ARMSTRONG, PREVOST, *B.* **7**, 405; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132423), bei weiterer Einw. der Säure 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 200) (A., PREV.; vgl. PE., B.-PRED.). Beim Schmelzen mit Kali bei 180—190° entsteht Pyrogallol; bei längerem Schmelzen daneben noch Hydrochinon (PE., B.-PRED.). — $NH_4C_6H_4O_4ClS$. Nadeln (aus Wasser). F: 230°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (PE., B.-PRED.). — $LiC_6H_4O_4ClS + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (PE., B.-PRED.). — $NaC_6H_4O_4ClS$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (PE., B.-PRED.). — $KC_6H_4O_4ClS$. Nädelchen (aus absol. Alkohol). 1 Tl. Salz löst sich in 9,25 Tln. Wasser von 20°, in 2,24 Tln. von 100° (PE., B.-PRED.). — $KC_6H_4O_4ClS + H_2O$. Quadratische Täfelchen (aus starkem Alkohol) (PE., B.-PRED.). — $KC_6H_4O_4ClS + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin (HESSENBERG, *A.* **157**, 138). Verliert das Krystallwasser vollständig bei 110° (PE., B.-PRED.). — $Cu(C_6H_4O_4ClS)_2 + 6H_2O$. Grünlichweiße Nadeln (aus verdunstendem Alkohol). Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit olivgrüner Farbe (PE., B.-PRED.). — $Mg(C_6H_4O_4ClS)_2 + 6H_2O$. Täfelchen oder Nadeln (aus konz. wäßr. Lösung). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (PE., B.-PRED.). — $Ca(C_6H_4O_4ClS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus konz. wäßr. Lösung). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (PE., B.-PRED.). — $Ba(C_6H_4O_4ClS)_2$. Nadeln (beim Verdunsten der verd. wäßr. Lösung). Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol (PE., B.-PRED.). — $BaC_6H_3O_4ClS + 2H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer heißen konz. Lösung des einbasischen Salzes mit Barytwasser (PE., B.-PRED., *A.* **157**, 144). Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $3Pb(C_6H_4O_4ClS)_2 + 2PbO + 4H_2O$. Harte Krystalle (PE., B.-PRED.).

4-Chlor-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Chlor-phenetol-sulfonsäure-(2) $C_8H_9O_4ClS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2) (s. o.) mit Äthyljodid und KOH bei 140° (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* **157**, 148). — $KC_8H_8O_4ClS$. Nadeln (aus Wasser). F: 260°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

4.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_4Cl_2S = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2.4-Dichlor-phenol (Bd. VI, S. 189) in wenig CS_2 und 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure (ARMSTRONG, *Soc.* **25**, 93; *Z.* **1871**, 678; *J.* **1872**, 606). Neben 4-Chlor-phenol-disulfonsäure-(2.6) (S. 251) beim Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-phenol (Bd. VI, S. 190) mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfit im geschlossenen Rohr bei 170° (A., HARROW, *Soc.* **29**, 474; *J.* **1876**, 447). — Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,36) entsteht 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol (Bd. VI, S. 241) (A., *Soc.* **24**, 1119; **25**, 93; *J.* **1871**, 473; **1872**, 606). — $KC_6H_3O_4Cl_2S + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. In heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich (A., *Soc.* **29**, 475 Anm.). — $Ba(C_6H_3O_4Cl_2S)_2 + H_2O$. Schuppen oder Prismen. Schwer löslich in heißem Wasser (A., *Soc.* **29**, 475 Anm.).

4(?)-Brom-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_4BrS = HO \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine wäßr. Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kalium neben viel 4.6-dibrom-phenolsulfonsaurem Kalium, das zunächst auskrystallisiert (SENHOFER, *A.* **156**, 114; vgl. ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **109**, 306). — Die freie

Säure krystallisiert; ist sehr zerfließlich (S.). — $KC_6H_4O_4BrS$. Nadeln (S.; A.-LE C.). Löslich in 3 Tln. heißem Wasser und 10 Tln. kochendem Alkohol (A.-LE C.). — $Cu(C_6H_4O_4BrS)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (S.). — $Ba(C_6H_4O_4BrS)_2$. Gelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (S.).

4.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_4Br_2S = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine wäßr. Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kalium neben dem Kaliumsalz der 4(?)-Brom-phenol-sulfonsäure-(2), das in der Mutterlauge zurückbleibt (SENHOFER, *A.* **156**, 110; vgl. ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **109**, 306). Das Kaliumsalz entsteht ferner in kleiner Menge aus dem Kaliumsalz der Phenol-disulfonsäure-(2.4) (S. 250) und 1 Mol.-Gew. Brom (v. SCHMIDT, *B.* 11, 855). Neben etwas 2.4.6-Tribrom-phenol, beim Lösen des Kaliumsalzes der 6-Brom-phenol-disulfonsäure-(2.4) (S. 251) in Wasser und Versetzen mit Brom (ARMSTRONG, *Soc.* **25**, 867). — Die freie Säure krystallisiert und ist zerfließlich; die im Vakuum bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 118—120°; sie wird durch Bleizucker gefällt (Unterschied von 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4), (S. 244) (SE.). Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung (SE.). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (Bd. VI, S. 246) (AR.). — $KC_6H_3O_4Br_2S$. Nadeln oder Blättchen (SE.). — $K_2C_6H_2O_4Br_2S$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (SE.). — $Ba(C_6H_3O_4Br_2S)_2$. Schwer lösliche Blättchen (SE.). — $BaC_6H_2O_4Br_2S$. Krystalle (SE.). — $CdC_6H_2O_4Br_2S + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (SE.). — $PbC_6H_2O_4Br_2S$. Weißes Pulver (SE.).

x.x-Dijod-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_4I_2S = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der o-Phenolsulfonsäure mit Chlorjod-Salzsäure (hergestellt aus Jod und Salzsäure durch Einleiten von NO_2 und Neutralisieren mit Kaliumcarbonat) (TROMMSDORFF, D. R. P. 45226; *Frdl.* **2**, 511). — Krystallisiert schwierig in Nadeln. Außerordentlich leicht löslich in Wasser. Bildet ein in Blättchen krystallisierendes schwer lösliches und ein in Nadeln krystallisierendes Kaliumsalz.

4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_6NS = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Behandlung von p-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 226) mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure unter Kühlung (POST, *B.* **5**, 853; *A.* **205**, 38; vgl. KÖRNER, *G.* **2**, 445; *J.* **1872**, 604) oder mit Schwefelsäuremonohydrat bei Temperaturen nicht über + 5° in Gegenwart von Kieselgur (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **73**, 534). Bildet sich in geringer Menge neben viel verkohlter Materie beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Nitro-phenol mit 2 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure auf 100° (GORDON, *Chem. N.* **63**, 222). Beim Nitrieren von o-Phenolsulfonsäure mit verd. Salpetersäure (POST, STUCKENBERG, *A.* **205**, 45). Beim Erwärmen von 4-Nitro-2'-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) mit 70-volumenprozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (ULLMANN, DAHMEN, *B.* **41**, 3755). — Prismen oder Nadeln oder Tafeln mit 3 Mol. H_2O (Kö.; POST, *A.* **205**, 41). Verliert das Krystallwasser bei 100° vollständig und beginnt bei 110° sich zu zersetzen (Kö.; POST, *A.* **205**, 41). Ist zerfließlich; mit Eisenchlorid entsteht eine tiefrotbraune Färbung (Kö.). — Bei der Einw. von Brom in alkoh. Lösung entstehen 6-Brom-4-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) und 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol (Bd. VI, S. 247), analog werden mit Jod und Quecksilberoxyd 6-Jod-4-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) und 2.6-Dijod-4-nitro-phenol gebildet (POST, BRACKEBUSCH, *A.* **205**, 88, 91). Beim Nitrieren bildet sich 4.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 238) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 123611; *C.* **1901 II**, 797). — $NH_4C_6H_4O_6NS$. Gelbe Krystalle (U., D.). — $NaC_6H_4O_6NS + 2H_2O$. Farblose Prismen. Äußerst löslich in Wasser (Kö.). — $Na_2C_6H_3O_6NS + 2H_2O$. Gelbrote Krystalle. Wenig löslich in Wasser (Kö.). — $KC_6H_4O_6NS$. Farblose Krystalle. Monoklin prismatisch (PANEBIANCO, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [3] **3**, 297; *G.* **9**, 360; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 333). In Wasser wenig löslich (Kö.). — $K_2C_6H_3O_6NS + H_2O$. Orangerote Nadeln. Äußerst löslich in Wasser (Kö.). — $CuC_6H_3O_6NS$. Dunkelgrüne Prismen (aus ammoniakalischer Lösung). In Wasser so gut wie unlöslich (POST, *A.* **205**, 44). — $Ca(C_6H_4O_6NS)_2$. Prismen (aus Amylalkohol oder absol. Alkohol) (GN., KN.). — $Ca(C_6H_4O_6NS)_2 + 3H_2O$. Farblose Prismen. Löslich in Wasser (Kö.). — $CaC_6H_3O_6NS + H_2O$. Kanariengelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 160°; wenig löslich in kaltem Wasser, besser in warmem (Kö.). — $CaC_6H_3O_6NS + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Verliert das gesamte Krystallwasser bei 270° (POST, *B.* **5**, 853; *A.* **205**, 42; POST, ST., *A.* **205**, 48, 49). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, sehr wenig in Alkohol (POST). — $Ba(C_6H_4O_6NS)_2 + H_2O$. Farblose Nadeln oder Prismen. Löslich in Wasser (Kö.). — $BaC_6H_3O_6NS + 2H_2O$. Rotbraune Krystalle oder citronengelbe Säulen. Äußerst wenig löslich in Wasser (POST, *A.* **205**, 43; POST, ST., *A.* **205**, 48, 49). — $Pb(C_6H_4O_6NS)_2 + 1^1/_2H_2O$. Weiße atlasglänzende Nadeln. Fast unlöslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (POST, *A.* **205**, 44).

6-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_6NS = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von o-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 213) als Nebenprodukt, neben 2-Nitro-phenol-sulfon-

säure-(4) (S. 245) (ARMSTRONG, BROWN, *B.* 7, 924). — Wird von Brom in 4-Brom-6-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (s. u.) übergeführt.

4-Chlor-6-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_6NClS = HO\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure auf 4-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2) (ARMSTRONG, PREVOST, *B.* 7, 405; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132423; *Frdl.* 6, 118). — Das Kaliumsalz liefert bei weiterer Einw. von Salpetersäure 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 200) (A., P.). — $KC_6H_3O_6NClS$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich (A., P.). — $K_2C_6H_2O_6NClS$. Rote Nadeln. Leicht löslich (A., P.).

6-Brom-4-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_6NBrS = HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf eine alkoh. Lösung von 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2), neben 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol (Bd. VI, S. 247) (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 91). Neben 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 261) bei der Behandlung von 6-Brom-phenol-disulfon-säure-(2.4) (S. 251) mit gut gekühlter Salpetersäure (ARMSTRONG, *Soc.* 25, 866). — Ammoniumsalz. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (P., B.). — $CaC_6H_2O_6NBrS + 3H_2O$. Citronengelbe Nadeln (P., B.). — $BaC_6H_2O_6NBrS + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (P., B.). — $(HO\cdot Pb)_2C_6H_2O_6NBrS + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Blättchen. Fast unlöslich in Wasser (P., B.).

4-Brom-6-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_6NBrS = HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Brom auf sulfuriertes o-Nitro-phenol (vgl. Bd. VI, S. 215) neben 6-Brom-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 247) (ARMSTRONG, BROWN, *B.* 7, 924). — Bildet ein rotes Dikaliumsalz. — Gibt bei der Bromierung 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (Bd. VI, S. 246), bei Nitrierung 4-Brom-2.6-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 262).

6-Jod-4-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_6NIS = HO\cdot C_6H_2I(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) mit Jod und Quecksilberoxyd, neben 2.6-Dijod-4-nitro-phenol (Bd. VI, S. 250) (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 88). — Ammoniumsalz. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $CaC_6H_2O_6NIS + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. — $BaC_6H_2O_6NIS + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. In Wasser mäßig löslich. — $(HO\cdot Pb)_2C_6H_2O_6NIS + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Blätter.

4.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_8N_2S = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 79) beim Erwärmen mit verd. Alkali (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 116339; *C.* 1901 I, 76; ULLMANN, HERRE, *A.* 366, 114). Durch Nitrieren von 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 237) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 123611; *C.* 1901 II, 797) oder von Phenol-disulfon-säure-(2.4) (POST, *B.* 7, 1323; vgl. Leipziger Anilinfabr. BEYER & KEGEL, D. R. P. 27271; *Frdl.* 1, 324). — $KC_6H_3O_8N_2S$. Schwachgelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, verpufft beim Erhitzen (U., H.). — $K_2C_6H_2O_8N_2S$. Intensiv gelbe Nadeln. Löslich in Wasser mit orangegelber Farbe (U., H.). — $BaC_6H_2O_8N_2S + H_2O$. Gelber krystallinischer Niederschlag. 100 Tle. Wasser von 21° lösen 0.036 Tle. (U., H.).

Diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_3 = S(C_6H_4\cdot SO_2Cl)_2$. *B.* Man löst Diphenylsulfid (Bd. VI, S. 299) bei 15° in konz. Schwefelsäure, neutralisiert das Reaktionsprodukt mit Kaliumcarbonat und unterwirft das so gebildete Gemisch der Kaliumsalze der Diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2') und Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4') der Einw. von PCl_5; das erhaltene Gemisch der Chloride trennt man durch fraktionierte Krystallisation aus Äther (BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* 22, 350, 365). — Prismen (aus Äther). F: 95° bis 96°; sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Äther, Eisessig (B., P., *R.* 22, 365). — Wird durch $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung zu Sulfobenzid-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid (s. u.) oxydiert (B., P., *R.* 22, 353).

Diphenylsulfon-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid, Sulfobenzid-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid $C_{12}H_8O_6Cl_2S_3 = O_2S(C_6H_4\cdot SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Oxydation von Diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid (s. o.) mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* 22, 353). — Benzolhaltige Prismen (aus Benzol); schmilzt bei raschem Erhitzen bei 80—90°, wird bald darauf wieder fest und schmilzt dann bei 147—148°; löslich in Benzol (B., P., *R.* 22, 365). — Zerfällt beim Erhitzen mit einem Überschuß von PCl_5 auf 200—210° in Thionylchlorid und o-Dichlor-benzol (Bd. V, S. 201) (B., P., *R.* 22, 354).

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[4-brom-2-sulfo-phenylester], Äthylxanthogensäure-[4-brom-2-sulfo-phenyl]-ester, [4-Brom-thiophenol-sulfonsäure-(2)]-S-[monothiocarbonsäure-O-äthylester] $C_9H_9O_4BrS_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) und xanthogensaurem Alkali (ARMSTRONG, NAPPER, *Chem. N.* 82, 46). — $KC_9H_8O_4BrS_3 + 10H_2O$ (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. Liefert bei der Hydrolyse 4-Brom-thiophenol-sulfonsäure-(2).

4-Nitro-1-sulfhydryl-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-1-mercapto-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-thiophenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_5NS_2 = HS\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. Liefert mit 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 73) in alkal. Lösung 4.4'-Dinitro-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2') (s. u.) (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 210564; *C.* **1909** II, 162).

4.4'-Dinitro-diphenylsulfid-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_8O_7N_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Nitro-thiophenol mit 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 73) in alkal. Lösung am Rückflußkühler (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 210564; *C.* **1909** II, 162). — Natriumsalz. Orangefarbene Krystalle.

4.4'-Dinitro-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_8O_{10}N_2S_3 = S[C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Beim Kochen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit einer Lösung von Natriumsulfid (SCHMIDT, *B.* **39**, 615). Durch Erhitzen von 4-Nitro-thiophenol-sulfonsäure-(2) (s. o.) mit 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in alkal. Lösung am Rückflußkühler (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 210564; *C.* **1909** II, 162). — Dinatriumsalz. Gelbes krystallinisches Pulver.

m-Phenolsulfonsäure und ihre Derivate.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3), Phenol-sulfonsäure-(3), m-Phenolsulfonsäure $C_6H_6O_4S = HO\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Bei ca. 1-stdg. Erhitzen von m- oder von p-benzoldisulfonsaurem Kalium mit 3 Tln. Ätzkali auf 170—180° (BARTH, SENHOFER, *B.* **9**, 969, 974). Man diazotiert 82 g Metanilsäure, gelöst in 500 ccm Wasser und 75 g Salzsäure, mit 38 g $NaNO_2$, gelöst in 250 ccm Wasser, und erwärmt dann auf 60—70° (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 114; vgl. BERNDSEN, *A.* **177**, 90). — Nadeln. Enthält nach mehrwöchigem Stehen im Exsiccator 2 H_2O; verliert bei 100° $1^1/_2$ H_2O und wird bei 140° wasserfrei; Eisenchlorid erzeugt eine violette Färbung (BA., SE.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-phenol-sulfonsäure-(3) (BE.). Beim Erhitzen mit Kali auf 250° wird glatt Resorcin gebildet (BA., SE.). Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid und alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 150—170° m-Phenetolsulfonsäure (DELISLE, LAGAI, *B.* **23**, 3392).

Salze: BA., SE. $NaC_6H_5O_4S + H_2O$. Nadeln. — $KC_6H_5O_4S + H_2O$. Nadeln. F: 200° bis 210°. — $K_2C_6H_4O_4S + H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_6H_5O_4S)_2 + 6H_2O$. Hellgrüne Tafeln. — $Ba(C_6H_5O_4S)_2 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_6H_5O_4S)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(3), m-Anisolsulfonsäure $C_7H_8O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Neben Benzolsulfonsäure beim Kochen von m-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) mit entwässertem Methylalkohol, namentlich unter Druck (SHOBER, KIEFER, *Am.* **17**, 456).

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(3), m-Phenetolsulfonsäure $C_8H_{10}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von Phenetol mit konz. Schwefelsäure, neben p-Phenetolsulfonsäure (SHOBER, BOWERS, *Am.* **25**, 76). Aus m-phenolsulfonsaurem Kalium mit Äthyljodid und alkoh. Kali bei 150—170° (DELISLE, LAGAI, *B.* **23**, 3392). — Zerfließliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (DE., LA.). — $KC_8H_9O_4S + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (DE., LA.). — $Ca(C_8H_9O_4S)_2 + 3H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (DE., LA.). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (DE., LA.). — $Pb(C_8H_9O_4S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Blättchen (LA., *B.* **25**, 1836).

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(3)-äthylester, m-Phenetolsulfonsäure-äthylester $C_{10}H_{14}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Phenetolsulfonsäurechlorid und Natriumalkoholat in Äther (LAGAI, *B.* **25**, 1836). — Öl. Flüchtig mit Wasserdampf. Zersetzt sich beim Destillieren.

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(3)-chlorid, m-Phenetolsulfonsäure-chlorid $C_8H_9O_3ClS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der m-Phenetolsulfonsäure und PCl_5 (DELISLE, LAGAI, *B.* **23**, 3393). — Nadeln (aus Äther). F: 38°; leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol (DE., LA.). — Wird durch Zink und verd. Schwefelsäure in der Wärme zu 3-Äthoxy-thiophenol (Bd. VI, S. 833) reduziert (DE., LA.; Höchster Farbw., D. R. P. 202632; *C.* **1908** II, 1659).

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(3)-amid, m-Anisolsulfonsäure-amid $C_7H_9O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 128° (SHOBER, KIEFER, *Am.* **17**, 456). Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, *Ph. Ch.* **69**, 295. — Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 97638, 97822, 98012; *C.* **1898** II, 690, 838. — $KC_7H_8O_3NS$. Krystalle. Löslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, STAFFORD, *Am.* **28**, 94). — $K_2C_7H_7O_3NS$. Amorph (FR., ST.).

1 - Äthoxy - benzol - sulfonsäure - (3) - amid, m - Phenetolsulfonsäure - amid $C_8H_{11}O_3NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Übergießen des Chlorids der m-Phenetolsulfonsäure mit bei 0° gesättigtem absol. alkoh. Ammoniak (DELISLE, LAGAI, *B.* **23**, 3393). — Nadeln (aus Wasser). F: 126° (SHOBER, KIEFER, *Am.* **17**, 458), 128° (SHOBER, BOWERS, *Am.* **25**, 72), 131° (DE., LA.). Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (DE., LA.).

1-Propyloxy-benzol-sulfonsäure-(3)-amid $C_9H_{13}O_3NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt m-Diazobenzolsulfonsäure mit Propylalkohol und führt die resultierende Säure in das Amid über (SHOBER, KIEFER, *Am.* **17**, 460). — F: 122°.

4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(3) $C_6H_5O_6NS = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Nitro-3-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) beim Erwärmen mit wäßr. Alkalien oder Alkalicarbonaten auf eine 100° nicht übersteigende Temperatur am Rückflußkühler bis zum Auftreten von Alkalisulfiten in der Reaktionslauge (KALLE & Co., D. R. P. 153123; *Frdl.* **7**, 94; *C.* **1904** II, 574; vgl. K. & Co., D. R. P. 150982; *Frdl.* 7, 94; *C.* **1904** I, 1235). — Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure entsteht 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1926) (K. & Co., D. R. P. 150982).

2.4.6-Trinitro-phenol-sulfonsäure-(3) $C_6H_3O_{10}N_3S = HO \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von m-Phenolsulfonsäure mit konz. Salpetersäure (BERNDSEN, *A.* **177**, 97). — $KC_6H_2O_{10}N_3S + H_2O$. Orangerote Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_2O_{10}N_3S)_2 + 3H_2O$. Gelbe Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

1-Phenylsulfon-benzol-sulfonsäure-(3), Diphenylsulfon-sulfonsäure-(3), Sulfobenzid-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{10}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bei 40-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Sulfobenzid (Bd. VI, S. 300) und Chlorsulfonsäure auf 150° (OTTO, *B.* **19**, 2418; vgl. O., KNOLL, *B.* **11**, 2075). — Faserig-krystallinische Masse. Enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die bei 120° entweichen; schmilzt wasserhaltig unterhalb 100°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (O.). — Wird von $KMnO_4$ zu CO_2, Oxalsäure und H_2SO_4 oxydiert (O.). Wird von Zink und Salzsäure nicht verändert (O.). Gibt mit trocknem Chlor unter gelindem Erwärmen Chlorsulfonsäure und Chlorsubstitutionsprodukte des Benzols (O.). Beim Schmelzen mit Kali resultieren Phenol, Spuren von Phenylmercaptan, hochsiedende schwefelhaltige Verbindungen und SO_2 (O.). Liefert mit Benzol und P_2O_5 beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160—180° 1.3-Bis-phenylsulfon-benzol (Bd. VI, S. 835) (O.). — $NaC_{12}H_9O_5S_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (O.). — $KC_{12}H_9O_5S_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol (O.). — $Cu(C_{12}H_9O_5S_2)_2 + 7^1/_2H_2O$. Grünliche blumenkohlartige Gebilde. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol (O.). — $Ca(C_{12}H_9O_5S_2)_2 + 7H_2O$. Blättchen (O.). — $Ba(C_{12}H_9O_5S_2)_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln (O.). — $Pb(C_{12}H_9O_5S_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln (O.).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumalkoholat auf das Chlorid der Sulfobenzid-sulfonsäure-(3) (OTTO, *B.* **19**, 2421). — Blättchen. F: 89°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

Phenylester $C_{18}H_{14}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Äthylester der Sulfobenzid-sulfonsäure-(3) (s. o.) (OTTO, *B.* **19**, 2421). — Undeutliche Krystalle. F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{12}H_9O_4ClS_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei gelindem Erwärmen molekularer Mengen Sulfobenzid-sulfonsäure-(3) und PCl_5 (OTTO, *B.* **19**, 2420). — Nadeln oder Rhomben. F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch siedendes Wasser nur langsam verseift.

Amid $C_{12}H_{11}O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Sulfobenzid-sulfonsäure-(3)-chlorid (s. o.) und wäßr. Ammoniak (OTTO, *B.* **19**, 2420). — Nadeln. F: 154°. Löslich in Alkohol, wenig in heißem Wasser, leichter in ammoniakhaltigem Wasser.

Diphenylsulfon-disulfonsäure-(3.3'), Sulfobenzid-disulfonsäure-(3.3') $C_{12}H_{10}O_8S_3 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Sulfobenzid mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure auf 150—160° (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 3125). — Langfaserige zerfließliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Beim Erhitzen mit Benzol und P_2O_5 im geschlossenen Rohr auf 200° entsteht neben viel harzigen Produkten in sehr geringer Menge eine bei 192—193° schmelzende Verbindung $C_{24}H_{18}O_6S_3$ (?). — $Na_2C_{12}H_8O_8S_3 + 3H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2C_{12}H_8O_8S_3 + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CuC_{12}H_8O_8S_3 + 3^1/_2H_2O$. Blaugrüne Warzen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $CaC_{12}H_8O_8S_3 + 6^1/_2H_2O$. Blättchen. — $BaC_{12}H_8O_8S_3 + 5H_2O$. Warzen. — $PbC_{12}H_8O_8S_3 + 3H_2O$. Nadeln. Reichlich löslich in heißem Wasser.

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_8S_3 = C_2H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. äquivalenter Mengen Natriumäthylat auf Diphenylsulfon-disulfonsäure-(3.3')-dichlorid in siedendem Alkohol (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 3127). — Eisblumenähnliche Masse. F: 81—82°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Wird beim Kochen mit Alkohol schnell verseift.

Dichlorid $C_{12}H_8O_6Cl_2S_3 = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. Blättchen. F: 175—176°; unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Benzol und in heißem Alkohol (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 3126).

Diamid $C_{12}H_{12}O_6N_2S_3 = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 242°; fast unlöslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol (O., R., *B.* **19**, 3127).

p-Phenolsulfonsäure und ihre Derivate.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4), Phenol-sulfonsäure-(4), p-Phenolsulfonsäure $C_6H_6O_4S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Phenol und Schwefelsäure bei höherer Temperatur (90—100°) ganz überwiegend, neben o-Phenolsulfonsäure (KEKULÉ, *Z.* **1867**, 199; *B.* **2**, 331; POST, *B.* **8**, 1548; *A.* **205**, 65). Aus Phenol und Chlorsulfonsäure, neben o-Phenolsulfonsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **1**, 131; *Z.* **1869**, 298). Aus o-Phenolsulfonsäure durch Erhitzen ihrer (zweckmäßig möglichst konzentrierten) Lösung mit Schwefelsäure (POST, *B.* **8**, 1548; *A.* **205**, 65). Glatt beim Erhitzen von Salol (Bd. X, S. 76) mit konz. Schwefelsäure (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 114). Beim Erwärmen von diazotierter Sulfanilsäure mit Wasser (SCHMITT, *A.* **120**, 148). — *Darst.* Man mischt 25 kg Phenol mit 28 kg Schwefelsäure (66° Bé) und erhitzt 24 Stdn. auf 90—100° (PAUL, *Z. Ang.* **9**, 590). Man mischt unter Kühlung gleiche Mengen Phenol und Schwefelsäure (66° Bé), erhitzt 8—10 Stdn. auf 150°, fügt wieder Schwefelsäure (5% der zuerst angewandten Menge) hinzu und erwärmt im Vakuum 5—6 Stdn. auf 110° (HAZARD-FLAMAND, D. R. P. 141751; *C.* **1903** I, 1324; *Frdl.* **6**, 1296). Zur Darstellung vgl. auch SCHU., I., *J. pr.* [2] **77**, 114; OBERMILLER, *B.* **41**, 701. Isolierung als Natriumsalz: PAUL. Trennung der p-Phenolsulfonsäure von der o-Phenolsulfonsäure in Form des schwerer löslichen primären Magnesiumsalzes $Mg(C_6H_5O_4S)_2$: OBERMILLER, *B.* **40**, 3637; D. R. P. 202168; *C.* **1908** II, 1220.

Zerfließliche Nadeln (ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **103**, 385; *Bl.* [2] **47**, 879). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: A.-LE C. — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Braunstein und Schwefelsäure wird Chinon gebildet (SCHRADER, *B.* **8**, 760). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Phenol und H_2SO_4 gespalten (BENEDIKT, BAMBERGER, *M.* **12**, 4). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Natriumamid kein Aminophenol (SACHS, *B.* **39**, 3014). p-Phenolsulfonsaures Kalium wird von Kali erst über 320° angegriffen; Resorcin entsteht hierbei nicht, desgleichen kein Hydrochinon (BARTH, SENHOFER, *B.* **9**, 973; DEGENER, *J. pr.* [2] **20**, 309; vgl. KEKULÉ, *Z.* **1867**, 643); dagegen treten Phenol und 2.4'-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 990) auf (LINCKE, *J. pr.* [2] **8**, 44). Auch beim Schmelzen mit Natron erhält man weder Resorcin noch Hydrochinon (DEGENER, *J. pr.* [2] **20**, 310). p-Phenolsulfonsäure liefert beim Chlorieren in gelinder Wärme 2-Chlor-phenol-sulfonsäure-(4) (HAZARD-FLAMAND, D. R. P. 141751; *C.* **1903** I, 1324; *Frdl.* **6**, 1296). Übergießt man ein Gemisch von 10 Tln. p-phenolsulfonsaurem Kalium und 3 Tln. $KClO_3$ mit 22 Tln. roher Salzsäure, so scheidet sich das Kaliumsalz der 2.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(4) aus (KOLBE, GAUHE, *A.* **147**, 76; ARMSTRONG, *Soc.* **24**, 1118; *J.* **1871**, 471). Trägt man 1 Mol.-Gew. Brom in eine wäßr. Lösung von p-phenolsulfonsaurem Kalium ein, so erhält man das Kaliumsalz der 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4) neben wenig Kaliumsalz der 2-Brom-phenol-sulfonsäure-(4) (SENHOFER, *A.* **156**, 108). p-Phenolsulfonsäure gibt mit einem geringen Überschuß von Bromlauge (Lösung von KBr und $KBrO_3$) in warmer salzsaurer Lösung 2.4.6-Tribrom-phenol und H_2SO_4 (OBERMILLER, *B.* **42**, 4365). Die Jodierung liefert 2.6-Dijod-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 245) (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **37**, 11, 334; vgl. TROMMSDORFF, D. R. P. 45226; *Frdl.* **2**, 510). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit PCl_5 entstehen $SOCl_2$, $POCl_3$, p-Dichlor-benzol und Phosphorsäure-[4-chlor-phenyl]-ester-dichlorid $C_6H_4Cl \cdot O \cdot POCl_2$ (Bd. VI, S. 188) (KEKULÉ, BARBAGLIA, *B.* **5**, 876; K., *B.* **6**, 943). Einwirkung von Formaldehyd: vgl. GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **22**, 374, 421; D. R. P. 101191; *C.* **1899** I, 959. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf p-phenolsulfonsaures Kalium entsteht benzoyl-p-phenolsulfonsaures Kalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1868**, 77; SOLOMANOW, Ж. **1**, 129; *Z.* **1869**, 296). — Ein Gemisch von wenig o- und viel p-Phenolsulfonsäure wird als Antisepticum („Aseptol") angewandt (ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **109**, 308; O., *B.* **40**, 3625; **41**, 696). — Gibt mit $FeCl_3$ eine schwächere Violettfärbung als die o-Phenolsulfonsäure (O., *B.* **40**, 3631).

Salze. MENZNER (*A.* **143**, 175) stellte Salze aus roher Phenolsulfonsäure dar; diese dürften daher häufig mit o-phenolsulfonsauren Salzen gemengt gewesen sein. — $NH_4C_6H_5O_4S$ (ME.). — $NH_4C_6H_5O_4S + HF$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (WEINLAND, STILLE,

A. **328**, 146). — $NaC_6H_5O_4S + 2H_2O$ (BARTH, SENHOFER, *B.* **9**, 974). Monoklin prismatisch (VOM RATH, *Ann. d. Phys.* **135**, 592; SHADWELL, *Z. Kr.* **5**, 304; *J.* **1881**, 874; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 330). — $KC_6H_5O_4S$ (ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **103**, 386; *Bl.* [2] **47**, 880). Sechsseitige Tafeln. Rhombisch bipyramidal (BODEWIG, *Z. Kr.* **1**, 585; *J.* **1877**, 558; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 329). F: 325—330° (Zers.) (O., *B.* **40**, 3643). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 55). — $KC_6H_5O_4S + HF$. Sechsseitige Täfelchen. Monoklin prismatisch (GOSSNER, *A.* **315**, 369; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 330). Trübt sich an der Luft sehr bald (WEINLAND, KAPPELLER, *A.* **315**, 369). — $KC_6H_5O_4S + 2HF$. Unregelmäßige, an der Luft sehr schnell verwitternde Platten (WE., KA., *A.* **315**, 370). — $RbC_6H_5O_4S + HF$. Sechsseitige Täfelchen oder kurze Prismen (WE., KA., *A.* **315**, 371). — $CsC_6H_5O_4S + HF$. Durchsichtige prismatische Nadeln (WE., KA., *A.* **315**, 372). — $Cu(C_6H_5O_4S)_2 + 6H_2O$. Hellblaue grünstichige Nadeln (LEY, ERLER, *Z. a. Ch.* **56**, 411), grüne Prismen (ME.; KEKULÉ bei VOM RATH, *Ann. d. Phys.* **135**, 595). Rhombisch (VOM RATH, *Ann. d. Phys.* **135**, 595; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 331). — $Cu(C_6H_5O_4S)_2 + 10H_2O$. Blaue Platten (B., SE.; LEY, ERLER). Triklin pinakoidal (VOM RATH, *Ann. d. Physik* **138**, 551; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 331). — $Cu(C_6H_5O_4S)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Dunkelblaue, fast violette Nadeln. Wird von Wasser zersetzt (LEY, ERLER). — $AgC_6H_5O_4S$ (SCHMITT, *A.* **120**, 151). Prismatische lichtempfindliche Nadeln, die sich bei 120° zersetzen; löslich in 3 Tln. Wasser und 80 Tln. Alkohol (ZANARDI, *C.* **1897** II, 547; *C.* **1898** II, 712). — $Mg(C_6H_5O_4S)_2 + 7H_2O$ (ME.). — $Mg(C_6H_5O_4S)_2 + 8H_2O$. Säulen und Platten. $6H_2O$ entweichen bei 110—120°, die letzten zwei langsam bei 140—150°, rasch bei 160—170° (O., *B.* **40**, 3645). — $Ca(C_6H_5O_4S)_2 + 6H_2O$. Blättchen (ME.). — $Ba(C_6H_5O_4S)_2 + H_2O$ Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; bildet leicht übersättigte Lösungen (CHAMOT, PRATT, *Am. Soc.* **31**, 924). — $Ba(C_6H_5O_4S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (FREUND, *A.* **120**, 85; B., SE.). Löslich in $2^1/_4$ Tln. Wasser von 15° (STÄDELER, *A.* **144**, 296). — $BaC_6H_4O_4S + 2H_2O$. Sehr schwer löslich (ST.). — $Zn(C_6H_5O_4S)_2 + 7H_2O$ (ME.; O., *B.* **40**, 3646). Verwendung als Desinficiens: O., *B.* **40**, 3646. — $Zn(C_6H_5O_4S)_2 + 8H_2O$. Monoklin prismatisch (CALDERON, *Z. Kr.* **4**, 239; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 332). — Mercurisalz. Verwendung als Antisepticum: GAUTRELET, *P. C. H.* **38**, 888. — Doppelsalz aus Mercuri-p-phenolsulfonat und Ammoniumtartrat $Hg(C_6H_5O_4S)_2 + 4(NH_4)_2C_4H_4O_6 + 8H_2O$. Sehr leicht löslich in warmem Wasser; fällt Eiweiß nicht; wirkt antiseptisch (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 104904; *C.* **1899** II, 1038). — $Ce_2(C_6H_5O_4S)_6 + 12H_2O$. Nadeln (MORGAN, CAHEN, *Soc.* **91**, 476). — $Ce_2(C_6H_5O_4S)_6 + 17H_2O$. Prismen oder Blättchen (aus heißem Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser, etwas weniger in heißem Wasser (MO., CAH.). — $Pb(C_6H_5O_4S)_2 + 2H_2O$. Nadeln (B., SE.). — $ClCr(C_6H_5O_4S)_2 + 8H_2O$. *B.* Durch Zusatz von p-Phenolsulfonsäure zu einer Lösung von Dichlorochromchlorid, die durch 24-stdg. Stehen in Monochlorochromchlorid übergegangen ist (WEINLAND, SCHUHMANN, *B.* **40**, 3095; W., Privatmitteilung). Grüne Krystalle. Zersetzt sich an der Luft. — $Mn(C_6H_5O_4S)_2 + 6H_2O$. Hellbräunlichgelbe Krystalle. Triklin pinakoidal (VOM RATH, *Ann. d. Physik* **135**, 594; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 331). — $Mn(C_6H_5O_4S)_2 + 7H_2O$. Schwachrosafarbige Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ME.). — $Co(C_6H_5O_4S)_2 + 8H_2O$ (FREUND, *A.* **120**, 87). — $Ni(C_6H_5O_4S)_2 + 8H_2O$ (FR.).

p-Phenolsulfonsaures Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 586.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), p-Anisolsulfonsäure $C_7H_8O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Anisol (Bd. VI, S. 138) und konz. Schwefelsäure bei 80° (MOODY, *Chem. N.* **65**, 247; *B.* **26** Ref., 606; SHOBER, *Am.* **18**, 860; GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **74**, 103; vgl. KEKULÉ, *Z.* **1867**, 201; CAHOURS, *A.* **52**, 331; *A. ch.* [3] **10**, 357). Aus 4.4'-Dimethoxy-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 861) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—180° (ANNAHEIM, *A.* **172**, 47). Durch Oxydation von p-Anisolsulfinsäure (S. 19) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1154). Aus p-Phenolsulfonsäure durch Erhitzen mit Methyljodid und KOH in Methylalkohol (KE., *Z.* **1867**, 200). Aus diazotierter Sulfanilsäure beim Erhitzen mit Methylalkohol unter Druck (SHOBER, *Am.* **15**, 391). — $KC_7H_7O_4S$. Nadeln (aus Alkohol) (GA.). — $Ca(C_7H_7O_4S)_2 + 4H_2O$. Nadeln (MO.; A.).

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4), p-Phenetolsulfonsäure $C_8H_{10}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von Phenetol (Bd. VI, S. 140) mit konz. Schwefelsäure (OPL, LIPPMANN, *C. r.* **68**, 1332; *J.* **1869**, 443; LAGAI, *B.* **25**, 1837; MOODY, *Chem. N.* **65**, 247; *B.* **26** Ref., 607; SHOBER, BOWERS, *Am.* **25**, 76). Durch Oxydation von p-Phenetolsulfinsäure (S. 19) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1155). Aus p-Phenolsulfonsäure durch Erhitzen mit Äthyljodid und KOH in Alkohol (KEKULÉ, *Z.* **1867**, 200; LAGAI, *B.* **25**, 1837). — Bromierung: LIPPMANN, *J.* **1870**, 739. — $NaC_8H_9O_4S$. Nadeln (MO.). — $KC_8H_9O_4S$. Nadeln (aus Alkohol) (G.). — $KC_8H_9O_4S + H_2O$ (O., LI.). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2 + 4H_2O$ (O., LI.). — $Pb(C_8H_9O_4S)_2$ (O., LI.).

1-Benzyloxy-benzol-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_4S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen p-Phenolsulfonsäure, Benzylchlorid und NaOH in alkoh. oder wäßr. Lösung (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 115). — Blättchen (aus Wasser). — $NaC_{13}H_{11}O_4S$. Blättchen (aus Wasser).

1-Benzoyloxy-benzol-sulfonsäure-(4), Benzoyl-p-phenolsulfonsäure $C_{13}H_{10}O_5S = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelsäureanhydrid auf Phenylbenzoat oder zweckmäßiger beim Erwärmen von p-phenolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid auf 140—150° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1868**, 76). — Die Salze sind meist wenig löslich in kaltem Wasser (E., LA.). Natriumsalz (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 422). — $KC_{13}H_9O_5S$. Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem (E., LA.). — $Cu(C_{13}H_9O_5S)_2 + 6H_2O$ (E., LA.). — $AgC_{13}H_9O_5S$ (E., LA.). — $Ca(C_{13}H_9O_5S)_2$ (E., LA.). — $Ba(C_{13}H_9O_5S)_2$ (E., LA.). Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem (E., LA.). — $Pb(C_{13}H_9O_5S)_2 + 2H_2O$ (E., LA.).

p-Phenolsulfonsäure-äthylester $C_8H_{10}O_4S = HO\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-phenolsulfonsaurem Silber und Äthyljodid (PERATONER, *G.* **28** I, 234; LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3366). — Flüssig. Löslich in Wasser; zersetzt sich bei der Destillation (P.).

Benzoyl-p-phenolsulfonsäure-äthylester $C_{15}H_{14}O_5S = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von NaOH und Benzoylchlorid auf p-Phenolsulfonsäureäthylester (LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3366). — Krystalle. F: 62°.

[p (?)-Phenolsulfonyl]-[p (?)-phenolsulfonsäure] $C_{12}H_{10}O_7S_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von p-(?)-Phenolsulfonsäure mit überschüssigem $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* **178**, 171; vgl. MAIKOPAR, Ж. **1**, 133; *Z.* **1869**, 299). — Pulver. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, wenig in wasserfreiem Äther, äußerst wenig löslich in verd. Säuren. Einbasische Säure. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat.

1 - Methoxy - benzol - sulfonsäure - (4) - chlorid, p - Anisolsulfonsäure - chlorid $C_7H_7O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. Nadeln. F: 40,5° (MOODY, *Chem. N.* **65**, 247; *B.* **26** Ref., 607).

1 - Äthoxy - benzol - sulfonsäure - (4) - chlorid, p - Phenetolsulfonsäure - chlorid $C_8H_9O_3ClS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem trocknen Kaliumsalz der p-Phenetolsulfonsäure und PCl_5 (LAGAI, *B.* **25**, 1838). — Prismen oder Blättchen (aus Äther). F: 39° (MOODY, *Chem. N.* **65**, 247; *B.* **26** Ref., 607), 36,5° (L.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (L.).

1-Benzoyloxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid, Benzoyl - p - phenolsulfonsäure-chlorid $C_{13}H_9O_4ClS = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus benzoyl-p-phenolsulfonsaurem Natrium und PCl_5 bei 80° (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 422). — Krystalle (aus Äther). F: 115° bis 116°.

Phosphorsäure - [4 - chlorsulfonyl - phenylester] - dichlorid, [4 - Chlorsulfonyl - phenyl] - phosphorsäure - dichlorid $C_6H_4O_4Cl_3SP = Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus p-phenolsulfonsaurem Kalium und PCl_5 (R. ANSCHÜTZ, *A.* **358**, 94). — Nadelförmige Krystalle (aus Petroläther). F: 87—88°. $Kp_{13,5}$: 203°.

p-Phenolsulfonsäure-amid $C_6H_7O_3NS = HO\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoyl-p-phenolsulfonsäure-amid durch Kochen mit Ätzbaryt (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 424). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 176—177°.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, p-Anisolsulfonsäure-amid $C_7H_9O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Man gießt 85 g Schwefelsäure in 40 g Anisol, erhitzt 35 Minuten auf 92,5° (auf stark siedendem Wasserbad), gießt in 2 l Wasser, neutralisiert mit $BaCO_3$, führt die Barium- in die Natriumsalze, diese in die Chloride über und behandelt diese mit konz. Ammoniak, wobei das Amid der p-Anisolsulfonsäure allein ausfällt (während das Amid der o-Anisolsulfonsäure (S. 235) und das Diamid der Anisol-disulfonsäure-(2.4) (S. 251) in der Mutterlauge bleiben) (SHOBER, *Am.* **18**, 860). — Nadeln (aus Wasser). F: 112—113° (SH., *Am.* **18**, 858 Anm. 5), 113° (SH., *Am.* **15**, 380), 116° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1154). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol (SH., *Am.* **15**, 380). — $KC_7H_8O_3NS$. Krystallinisch (FRANKLIN, STAFFORD, *Am.* **28**, 95). — $K_2C_7H_7O_3NS$. Amorph (FR., ST.).

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, p-Phenetolsulfonsäure-amid $C_8H_{11}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid durch Übergießen mit alkoh. Ammoniak (LAGAI, *B.* **25**, 1838). — Nadeln (aus Wasser), Platten (aus Alkohol). F: 149° (L.; SHOBER, BOWERS, *Am.* **25**, 72), 150° (MOODY, *Chem. N.* **65**, 247; *B.* **26** Ref., 607).

1-Benzoyloxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, O - Benzoyl - p - phenolsulfonsäure - amid $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Benzoyl-p-phenolsulfonsäure-chlorid (s. o.) und NH_3 (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 423). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234—236°.

N.N-Bis-[1-äthoxy-benzol-sulfonyl-(4)]-hydroxylamin, N.N-Di-[p-phenetol-sulfonyl]-hydroxylamin $C_{16}H_{19}O_7NS_2 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$. *B.* Aus p-Phenetolsulfinsäure und salpetriger Säure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

2-Chlor-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_4ClS = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B.* Durch Chlorieren von p-Phenolsulfonsäure in der Kälte (bis etwa 50°, nicht über 60°) (HAZARD-FLAMAND, D. R. P. 141751; *C.* **1903 I**, 1324). — Gibt beim Erhitzen der hinreichend verd. wäßr. Lösung auf 180—200° 2-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 183) (H.-F.). — $KC_6H_4O_4ClS + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (JOHNSEN, *C.* **1907 I**, 1588; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 332).

2.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_4Cl_2S = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* 10 Tle. trocknes p-phenolsulfonsaures Kalium werden mit 3 Tln. $KClO_3$ innig gemischt und das Gemenge mit 22 Tln. roher Salzsäure übergossen; bei zu lebhafter Reaktion muß abgekühlt werden; es scheidet sich das Kaliumsalz der 2.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(4) aus, das man abfiltriert, mit Alkohol und Äther wäscht und aus Wasser umkrystallisiert (KOLBE, GAUHE, *A.* **147**, 76). ARMSTRONG (*Soc.* **24**, 1118; *J.* **1871**, 471) wendet 40 Tle. roher Salzsäure an und erhält dann eine Fällung von KCl, während das sulfonsaure Salz in Lösung geht. 2.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(4) wurde auch erhalten bei Behandlung von Dichlorphenol (Gemisch von 2.4- und 2.6-Dichlor-phenol; vgl. hierzu GORDON, *Chem. N.* **63**, 222) mit rauchender Schwefelsäure (AR., *Soc.* **28**, 522). — Die freie Säure krystallisiert im Exsiccator in Tafeln oder Säulen; sie ist zerfließlich (K., GA.). — Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit HNO_3 entsteht zunächst 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol (Bd. VI, S. 241) und dann 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 259) (AR., *Soc.* **24**, 1113, 1116, 1118; *J.* **1871**, 471, 472, 473; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 123694; *C.* **1901 II**, 798). Geht beim Erwärmen mit Alkalilaugen auf 150—160° in Pyrogallol-sulfonsäure-(5) über (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 207374; *C.* **1909 I**, 1128). — $KC_6H_3O_4Cl_2S$ (bei 100°). Schuppen. Leicht löslich in heißem Wasser (K., GA.). — $BaC_6H_2O_4Cl_2S + 2H_2O$ (bei 100°) (K., GA.).

2.3.6-Trichlor-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_3O_4Cl_3S = HO \cdot C_6HCl_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man diazotiert 2.5.6-Trichlor-anilin-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923), trägt die Diazoverbindung in die kalte Lösung von 2 Mol.-Gew. $NaHCO_3$ oder Natriumacetat ein und läßt dann salzsaure Kupferchlorürlösung einwirken (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 81). — Nadeln. — $NaC_6H_2O_4Cl_3S + 1\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — Bariumsalz. Schwer löslich.

2-Brom-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_4BrS = HO \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. p-phenolsulfonsaurem Kalium entsteht im wesentlichen das Salz der 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4) und nur wenig Salz der 2-Brom-phenol-sulfonsäure-(4); beim Eindampfen der Lösung krystallisiert zunächst das Salz der 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4) aus (SENHOFER, *A.* **156**, 103, 108). Man läßt einen mit 1 Mol.-Gew. Bromdampf beladenen Luftstrom in eine konz. wäßrige gekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Phenolsulfonsäure eintreten (ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **103**, 386; *Bl.* [2] **47**, 880). — Die freie Säure krystallisiert in Nadeln und enthält $2H_2O$ (A.-LE C.). Wärmetönung bei stufenweiser Neutralisation mit Natronlauge: A.-LE C. Das Kaliumsalz gibt mit $FeCl_3$ eine schwach violette Färbung (S.). — $NaC_6H_4O_4BrS$ (bei 100°). Nadeln (A.-LE C.). — $KC_6H_4O_4BrS$ (getrocknet). Vierseitige abgestutzte Prismen (S.).

2(?)-Brom-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2(?)-Brom-phenetol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_4BrS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von p-phenetolsulfonsaurem Kalium mit Brom, neben 2.4-Dibrom-phenetol (Bd. VI, S. 202) (LIPPMANN, *J.* **1870**, 739). — Die freie Säure krystallisiert mit $4H_2O$ und ist zerfließlich. — $KC_8H_8O_4BrS$. Spieße. — Bariumsalz. Schuppen. Auch in heißem Wasser schwer löslich.

2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_4Br_2S = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine wäßr. Lösung von p-phenolsulfonsaurem Kalium (SENHOFER, *A.* **156**, 103) in der Kälte (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* **25**, 858). Man läßt einen mit Bromdampf (2 Mol.-Gew.) beladenen Luftstrom in eine konzentrierte wäßrige, gekühlte Lösung von p-Phenolsulfonsäure (1 Mol.-Gew.) eintreten (ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **103**, 386; *Bl.* [2] **47**, 881). Beim Kochen der Diazoverbindung aus 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) mit Wasser (SCHMITT, *A.* **120**, 161). — Rektanguläre Tafeln. Enthält $1H_2O$ (A.-LE C.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther (SE.). Wärmetönung bei stufenweiser Neutralisation mit Natronlauge: A.-LE C. Gibt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung; wird von Bleiessig, aber nicht von Bleizucker gefällt (SE.). — Liefert bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,36) bei 0° 6-Brom-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4), 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol (Bd. VI, S. 247) und 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 261) (AR., B.). — $NaC_6H_3O_4Br_2S + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser

(AR., B.). — $KC_6H_3O_4Br_2S$. Blättchen (SE.). — $KC_6H_3O_4Br_2S + H_2O$. Nadeln (SE.). — $K_2C_6H_2O_4Br_2S + 2H_2O$. Blättchen (SE.). — $Ba(C_6H_3O_4Br_2S)_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (SE.; AR., B.). — $BaC_6H_2O_4Br_2S + 4H_2O$. Nadeln, in Wasser leichter löslich als das einbasische Salz (SE.).

Methylester $C_7H_6O_4Br_2S = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Man gibt zu 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)-chlorid in Alkohol NH_3 oder KOH, verdünnt, säuert mit HCl an und zieht den Niederschlag mit Methylalkohol aus (ZINCKE, BRUNE, *B.* **41**, 904). Durch Erwärmen von polymerer Anhydro-[2.6-dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)] mit Methylalkohol und KOH (Z., BR., *B.* **41**, 905). — Täfelchen (aus heißem Benzol). F: 196—197°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, weniger in Benzol, schwer in Benzin. Ätzalkali und Soda lösen ohne Veränderung.

Äthylester $C_8H_8O_4Br_2S = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (Z., BR., *B.* **41**, 905). — Prismen (aus heißem Benzol). F: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, weniger in Benzol und Benzin.

Chlorid $C_6H_3O_3ClBr_2S = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 10 Tln. trocknem Natriumsalz der 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure (4) durch Behandlung mit je 9 Tln. PCl_5 und $POCl_3$ und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis (ZINCKE, GLAHN, *B.* **40**, 3042; vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **358**, 95, 97). — Farblose Nädelchen (aus Benzin). F: 127—128°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Gibt mit Zn und H_2SO_4 Thiohydrochinon (Bd. VI, S. 850), in alkoh. Lösung mit Zn und HCl 3.5-Dibrom-1-thio-hydrochinon (Bd. VI, S. 864) (Z., G.). Liefert in Aceton bei Einw. von wäßr. Kaliumacetatlösung polymere Anhydro-[2.6-dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)] (ZINCKE, BRUNE, *B.* **41**, 902).

Polymere Anhydro-[2.6-dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)] $(C_6H_2O_3Br_2S)_x$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)-chlorid in Aceton bei Einw. von wäßr. Kaliumacetatlösung (Z., BR., *B.* **41**, 903). — Farblose Tafeln und Säulen von rhombischem Habitus (aus Nitrobenzol). Färbt sich beim Aufbewahren rötlich, wird aber am Licht wieder heller. Schwer löslich in heißem Benzol, reichlich in heißem Nitrobenzol, sonst so gut wie unlöslich. Liefert mit Alkohol in Gegenwart von Alkali 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)-äthylester, mit Methylalkohol analog 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)-methylester. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)-anilid.

Phosphorsäure-[2.6-dibrom-4-chlorsulfonyl-phenylester]-dichlorid, [2.6-Dibrom-4-chlorsulfonyl-phenyl]-phosphorsäure-dichlorid $C_6H_2O_4Cl_3Br_2SP = Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4) und PCl_5 (ANSCHÜTZ, *A.* **358**, 95). — Weiße hygroskopische Krystallmasse (aus CCl_4). F: 76—78°.

2.6-Dijod-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_4I_2S = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. des Kaliumsalzes der p-Phenolsulfonsäure in überschüssiger verd. Salzsäure oder Schwefelsäure durch 2 At.-Gew. Jod in Form einer Lösung der berechneten Menge Kaliumjodid und Kaliumjodat (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **37**, 11, 334; vgl. TROMMSDORFF, D. R. P. 45226; *Frdl.* **2**, 510). — Prismen mit 3 H_2O. Monoklin (v. KRAATZ, *J. pr.* [2] **37**, 334). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 120°; bei 190° wird Jod abgeschieden; sehr leicht löslich in Wasser; daraus durch konz. Salzsäure oder Schwefelsäure zum Teil fällbar (KE., *J. pr.* [2] **37**, 13). Wird durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Pikrinsäure umgewandelt (KE., *J. pr.* [2] **37**, 335). Gibt mit CrO_3 und Schwefelsäure 2.6-Dijod-chinon (Bd. VII, S. 643) (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **37**, 336). — $NH_4C_6H_3O_4I_2S + HF$. Blättchen, langsam in trockner, rasch in feuchter Luft verwitternd; leicht löslich in Wasser (WEINLAND, STILLE, *A.* **328**, 148). — $NaC_6H_3O_4I_2S + 2H_2O$ (Sozojodol) (OSTERMAYER, *J. pr.* [2] **37**, 215). — $KC_6H_3O_4I_2S + 2H_2O$. Stark lichtbrechende Prismen. Das bei 150° getrocknete Salz schmilzt noch nicht bei 270° (KE., *J. pr.* [2] **37**, 12). — $K_2C_6H_2O_4I_2S$. Quadratische Krystalle (aus konz. wäßr. Lösung); aus verd. Lösung scheiden sich wasserhaltige, schnell verwitternde Krystalle aus (KE., *J. pr.* [2] **37**, 12). — $KC_6H_3O_4I_2S + HF$. Nadeln, langsam in trockner, rasch in feuchter Luft verwitternd; leicht löslich in Wasser (W., ST.). — $RbC_6H_3O_4I_2S + HF$. Ähnelt dem Kaliumsalz (W., ST.). — $Ba(C_6H_3O_4I_2S)_2 + 3H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser wenig löslich (KE., *J. pr.* [2] **37**, 12). — $Zn(C_6H_3O_4I_2S)_2 + 6H_2O$. Nadeln (O.). — Salz des Hexamethylentetramins s. Bd. I, S. 586.

2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_6NS = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus o-Nitro-phenol und rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (KEKULÉ, *Z.* **1867**, 641; *J.* **1867**, 638; GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **73**, 521). Durch Sulfurieren von o-Nitro-phenol — unter nicht näher angegebenen Bedingungen — als Hauptprodukt, neben 6-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (ARMSTRONG, BROWN, *B.* **7**, 924, 1025). Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf o-Nitro-phenol in Schwefelkohlenstoff (ARM., *Soc.* **24**, 175; *J.* **1871**, 661; vgl. MAZURKOWSKA, *J. pr.* [2] **13**, 171; GN., KN.). Beim Nitrieren der p-Phenolsulfonsäure mit KNO_3 und verd. Schwefelsäure (KOLBE, GAUHE, *A.* **147**, 71; vgl. KE., *B.* **2**, 332; KÖRNER,

G. **2**, 444; *J.* **1872**, 605). Beim Kochen von 4-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 74) (GOSLICH, *A.* **180**, 105) oder von 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) (NIETZKI, LERCH, *B.* **21**, 3221) mit Kalilauge. — *Darst.* Man trägt 10 g o-Nitro-phenol in eine Mischung von 10 g Schwefelsäuremonohydrat und 25 g (25%, SO_3 enthaltender) rauchender Schwefelsäure ein, erwärmt nach 5—6-stdg. Stehen 2 Stdn. auf dem Wasserbade, gießt dann auf Eis, kocht kurz auf, filtriert, neutralisiert das Filtrat siedend mit Bariumcarbonat so weit, daß sich das leicht lösliche Bariumsalz $Ba(C_6H_4O_6NS)_2$ bildet, das man durch Umsetzen mit Schwefelsäure und dann mit Soda in das Natriumsalz überführt (GN., KN.). — 1 Tl. trocknes p-phenolsulfonsaures Kalium wird mit 1 Tl. Salpeter innig gemengt und dann mit 1 Tl. Schwefelsäure, die vorher mit 5 Tln. Wasser verdünnt ist, übergossen; man erhitzt das Gemenge, bis Gasentwicklung eintritt, und entfernt dann das Feuer; beim Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz der 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4), das man mit absol. Alkohol und Äther wäscht und dann aus Wasser umkrystallisiert (KO., GA.). — Prismen (aus Chloroform) mit 1 $CHCl_3$; Tafeln (aus Essigester-Benzol) (GN., KN.); Nadeln mit 3 H_2O (aus heißem Wasser) (KE., *Z.* **1867**, 641; *J.* **1867**, 638). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 51,5° (KE., *Z.* **1867**, 641; *J.* **1867**, 638), wasserfrei bei 141—142° (GN., KN.). Leicht löslich in Wasser (KE., *Z.* **1867**, 642); sehr leicht löslich in Essigester, Alkohol, heißem Chloroform (GN., KN.). — Änderung der Leitfähigkeit des Kaliumsalzes bei allmählichem Zusatz von NaOH („Leitfähigkeitstitration"): THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 740. Liefert bei Behandlung mit Chlor in gut gekühltem Alkohol 6-Chlor-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* **25**, 872). Wird von Brom in gut gekühltem Alkohol in 6-Brom-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) übergeführt (AR., BR., *Soc.* **25**, 872; *B.* **7**, 924), während in wäßr. Lösung mit Brom 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (Bd. VI, S. 246) entsteht (AR., BR., *Soc.* **25**, 870). Jod liefert sowohl in alkoh. wie in wäßr. Lösung 6-Jod-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (AR., BR., *Soc.* **25**, 869, 871). Geht durch Einw. von überhitztem Wasserdampf [bei Gegenwart viel überschüssiger Schwefelsäure (PAUL, *Z. Ang.* **9**, 588)] in o-Nitro-phenol über (BAYER & Co., D. R. P. 43515; *Frdl.* **1**, 463). — $(NH_4)_2C_6H_3O_6NS$ (KO., GA.). — $NaC_6H_4O_6NS + 3H_2O$. Gelbe Prismen. Viel weniger löslich als das Dinatriumsalz (KE., *Z.* **1867**, 642; *J.* **1867**, 639). — $Na_2C_6H_3O_6NS + 3H_2O$. Rotorangefarbene Prismen. In Wasser sehr leicht löslich (KE., *Z.* **1867**, 642; *J.* **1867**, 639). — $KC_6H_4O_6NS$. Blaßgelbe Nadeln (KE., *Z.* **1867**, 642). — $K_2C_6H_3O_6NS + \frac{1}{2}H_2O$ (GOSLICH). — $K_2C_6H_3O_6NS + H_2O$ (KE., *Z.* **1867**, 642; KÖ.; GN., KN.). Orangerote Nadeln. In Wasser leichter löslich als das Monokaliumsalz (KE., *Z.* **1867**, 642). — $K_2C_6H_3O_6NS + 2H_2O$ (ARMSTRONG). — $Cu(C_6H_4O_6NS)_2$ (bei 100°) (KO., GA.). — $Ba(C_6H_4O_6NS)_2 + H_2O$ (KE., *Z.* **1867**, 642). — $BaC_6H_3O_6NS + 2H_2O$. Rote Krystalle. Wenig löslich in Wasser (KO., GA.). — $Pb(C_6H_4O_6NS)_2$ (bei 100°). Gelbe Nadeln (KO., GA.).

2-Nitro-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Nitro-anisol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_6NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **74**, 104. — *B.* Aus o-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 217) und Chlorsulfonsäure (G., K., *J. pr.* [2] **74**, 92). Man läßt in einer Kältemischung rauchende Salpetersäure auf p-Anisolsulfonsäureamid (S. 243) einwirken, filtriert von ausgeschiedenem Dinitrobenzol ab, verdampft mit Alkohol und neutralisiert die wäßr. Lösung des Rückstandes mit KOH (FRANKLIN, *Am.* **20**, 463). — Durchsichtige Tafeln (aus Wasser), wasserfreie Prismen (aus Essigester + Benzol). Die wasserfreie Säure verglimmt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; sehr leicht löslich in Wasser; die wasserfreie Säure ist leicht löslich in Essigester (G., K.). Gibt mit Sn und HCl 2-Amino-anisol-sulfonsäure-(4) (G., K.). — $NH_4C_7H_6O_6NS$. Weiße Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser (G., K.). — $KC_7H_6O_6NS$. Krystalle (F.). — $Ba(C_7H_6O_6NS)_2 + 7H_2O$. Krystalle (G., K.).

2-Nitro-1-phenoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Nitro-diphenyläther-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_9O_6NS = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 72) mit Phenolkalium und überschüssigem Phenol 3—4 Stdn. auf 140° (HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **30**, 740). — Schuppen (aus Benzol) mit Krystallbenzol. F: 89—90°. Färbt sich bei stärkerem Erhitzen dunkel. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol. — $KC_{12}H_8O_6NS$. Blättchen (aus 90%igem Alkohol). — $Ba(C_{12}H_8O_6NS)_2$. Spieße (aus heißem Wasser).

2-Nitro-1-p-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4), [p-Toluolsulfonyl]-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{11}O_8NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf das Natriumsalz der 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) bei Gegenwart von Natriumcarbonat in wäßr. Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 195226; *C.* **1908** I, 1224). — Natriumsalz. Gelbliche Blättchen.

2-Nitro-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-methylester, 2-Nitro-anisol-sulfonsäure-(4)-methylester $C_8H_9O_6NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-anisol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Natriummethylat in siedendem Benzol (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **74**, 96). — Prismen (aus Toluol-Ligroin). F: 83°. Wird durch siedendes Wasser partiell verseift.

2-Nitro-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid, 2-Nitro-anisol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_7H_6O_5NClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der 2-Nitro-anisol-sulfonsäure-(4) und PCl_5 (G., K., *J. pr.* [2] **74**, 95). Aus p-Anisolsulfonsäurechlorid und Salpetersäure (D: 1,475) bei -7^0 bis -5^0 (G., K., *J. pr.* [2] **74**, 105). — Weiße Nädelchen (aus Benzol + Petroläther). F: 66°. Riecht terpentinölartig. Leicht löslich in kaltem Benzol und Toluol, sehr wenig in kaltem, schwer in heißem Ligroin oder Petroläther. Wird durch Wasser bei anhaltendem Kochen verseift. Gibt mit Natriummethylat in siedendem Benzol 2-Nitro-anisol-sulfonsäure-(4)-methylester.

2-Nitro-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, 2-Nitro-anisol-sulfonsäure-(4)-amid $C_7H_8O_5N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Man verreibt das trockne Chlorid mit Ammoniumcarbonat, erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbad und trägt in Eiswasser ein (G., K., *J. pr.* [2] **74**, 96). — Gelblichweiße Nadeln (aus Wasser). F: 146,3°.

3-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_6NS = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) durch Diazotieren und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser (NIETZKI, HELBACH, *B.* **29**, 2450). — $KC_6H_4O_6NS$. Gelbe Blättchen (aus heißem Wasser).

6-Chlor-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_6NClS = HO \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) mit Chlor in gut gekühltem Alkohol (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* **25**, 872). Beim Behandeln des Kaliumsalzes der 2.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(4) mit Salpetersäure, in der Kälte (A., *Soc.* **24**, 1117; *J.* **1871**, 472). Aus o-Chlor-phenol durch folgeweise Sulfurierung und Nitrierung (A., *B.* **7**, 405). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 259), mit Chlor 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol (Bd. VI, S. 241) (A., *Soc.* **24**, 1120; *J.* **1871**, 473; *B.* **7**, 405). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen schwarzen Schwefelfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 123694; *C.* **1901** II, 798). — $KC_6H_3O_6NClS + \frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem Wasser (A., *Soc.* **24**, 1117; *J.* **1871**, 472). — $K_2C_6H_2O_6NClS$. Äußerst leicht löslich in heißem Wasser, mäßig in kaltem Wasser (A., *Soc.* **24**, 1117; *J.* **1871**, 472).

6-Brom-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_6NBrS = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4) und Salpetersäure (D: 1,36) bei 0°, neben 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol (Bd. VI, S. 247) und 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 261) (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* **25**, 860). Durch Einw. von Brom auf sulfuriertes o-Nitro-phenol, neben 4-Brom-6-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (A., B., *B.* **7**, 924). — Bei der Bromierung entsteht 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol, bei der Nitrierung 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (A., B., *B.* **7**, 924). — $KC_6H_3O_6NBrS$. Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (A., B., *Soc.* **25**, 864). — Dikaliumsalz. Orangefarbene Platten. Sehr leicht löslich (A., B., *Soc.* **25**, 864).

6-Jod-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_6NIS = HO \cdot C_6H_2I(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) mit Jod und Quecksilberoxyd (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* **25**, 869). — Gibt bei der Einw. von Brom 6-Brom-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (A., *B.* **7**, 923). — $KC_6H_3O_6NIS$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (A., B.). — $K_2C_6H_2O_6NIS$. Rote Krystalle (A., B.). — $Ba(C_6H_3O_6NIS)_2 + 4H_2O$. Blaßgelbe Nadeln. Löst sich wenig in Wasser (A., B.).

2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_8N_2S = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus p-Phenolsulfonsäure (S. 241) und starker Salpetersäure (BEYER, KEGEL, D. R. P. 27271; *Frdl.* **1**, 324). Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen des Kaliumsalzes der 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit wäßr. Pottaschelösung (ULLMANN, *A.* **366**, 106). — Änderung der Leitfähigkeit des Kaliumsalzes bei allmählichem Zusatz von NaOH („Leitfähigkeitstitration"): THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 740. — Gibt in der Schwefel-Schwefelalkali-Schmelze einen violettschwarzen Schwefelfarbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114529; *C.* **1900** II, 1000). — $KC_6H_3O_8N_2S$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (U.).

2.6-Dinitro-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2.6-Dinitro-anisol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_8N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus p-Anisolsulfonsäure durch Nitrieren (Höchster Farbw., D. R. P. 148085; *C.* **1904** I, 135). — Kaliumsalz. Fast farblose Nadeln, die sich am Licht gelb färben.

1-Äthylmercapto-benzol-sulfonsäure-(4), Äthylphenylsulfid-p-sulfonsäure $C_8H_{10}O_3S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des (aus 1 Mol.-Gew. Diazobenzolsulfonsäure, in wenig Eiswasser suspendiert, 1 Mol.-Gew. Äthylmercaptan und Natronlauge erhaltenen) Natriumsalzes $C_2H_5 \cdot S \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$ (Syst. No. 2202) mit Alkohol (STADLER, *B.* **17**, 2077). Das Kaliumsalz entsteht, neben einer kleinen Menge des Kaliumsalzes der Diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4'), durch Erhitzen des (durch Umsetzung

diazotierter Sulfanilsäure mit Kaliumxanthogenat erhaltenen, nicht näher beschriebenen) Salzes $KO_3S\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ im trocknen Zustand auf etwa 200° (WALTER, *Chem. N.* **72**, 47). — $NaC_8H_9O_3S_2$. Blättchen. Beim Glühen mit Salmiak liefert es Äthylphenylsulfid (Bd. VI, S. 297) (S.). — Kaliumsalz. Sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.). — Bariumsalz. Rhombische Tafeln (W.).

Chlorid $C_8H_9O_2ClS_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. F: 33° (W., *Chem. N.* **72**, 47).

Amid $C_8H_{11}O_2NS_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 134° (W., *Chem. N.* **72**, 47).

[S-Phenyl-thioglykolsäure]-p-sulfonsäure $C_8H_8O_5S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man diazotiert Sulfanilsäure, setzt die Diazoverbindung mit Schwefelnatrium um, verkocht die Reaktionsmasse und erhält unter Stickstoffentwicklung die (nicht näher beschriebene) Thiophenol-p-sulfonsäure; diese erhitzt man mit Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 177347; *C.* **1906** II, 1888). — Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein roter Farbstoff.

Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4') $C_{12}H_{10}O_6S_3 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus Diphenylsulfid (Bd. VI, S. 299) und konz. Schwefelsäure bei 100° (OTTO, TROEGER, *B.* **26**, 994) oder mit 2 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure (O., T., *B.* **26**, 995). — *Darst.* Man trägt Diphenylsulfid bei 105° in die 3-fache Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure (D: 1,83) ein und läßt diese 12 Stdn. bei 105° einwirken (BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* **22**, 356). — Schwach gelblich gefärbte, krystallinische, sehr hygroskopische Masse von butterartiger Konsistenz (B., P.). — Liefert, in Form ihres Kaliumsalzes der Einw. von PCl_5 unterworfen, Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid (s. u.) (B., P.). — $BaC_{12}H_8O_6S_3 + H_2O$ (O., T.). — $BaC_{12}H_8O_6S_3 + 3H_2O$ (O., T.).

Dimethylester $C_{14}H_{14}O_6S_3 = CH_3\cdot O_3S\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid und Methylalkohol bei 15° in geringer Menge (BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* **22**, 358). — Durchsichtige Prismen (aus kaltem Methylalkohol), die frisch bereitet bei 97°, nach längerem Aufbewahren bei 118° schmelzen.

Dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_3 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natrium- oder Kaliumsalz der Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4') mit Phosphorpentachlorid (OTTO, TROEGER, *B.* **26**, 995; BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* **22**, 351, 357). — Prismen (aus Benzol). F: 157° (O., T.), 159° (B., P.). Schwer löslich in Äther (O., T.; B., P.), leichter in Benzol (B., P.). — Sehr beständig gegen siedendes Wasser (B., P.). $KMnO_4$ oxydiert zu Sulfobenzid-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid; Zn reduziert zu Diphenylsulfid-disulfinsäure-(4.4'); Ammoniumcarbonat liefert Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4')-diamid; wird durch Methylalkohol oder Äthylalkohol in HCl und Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4') gespalten; die entsprechenden Ester entstehen in sehr geringer Menge; Anilin ergibt Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4')-dianilid (Syst. No. 1665) (B., P.).

Diamid $C_{12}H_{12}O_4N_2S_3 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid und Ammoniumcarbonat (BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* **22**, 359). — Krystallinische Krusten und Körner (aus siedendem Alkohol). F: 195°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Diphenylsulfon-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid, Sulfobenzid-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid $C_{12}H_8O_6Cl_2S_3 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid durch Oxydation mit $KMnO_4$ (BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* **22**, 353, 363). — Krystalle (aus siedendem Eisessig). F: ca. 217—220° (Zers.). Unlöslich in heißem Wasser, Äther, Benzol, schwer löslich in siedendem Eisessig. — Zerfällt mit PCl_5 unter Bildung von PCl_3, $POCl_3$, Thionylchlorid und p-Dichlor-benzol.

Diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4') $C_{12}H_{10}O_6S_4 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man stellt aus 100 g sulfanilsaurem Natrium Diazobenzolsulfonsäure dar, rührt diese mit etwas Wasser an und fügt eine Lösung von 60 g xanthogensaurem Kalium hinzu; nach kurzer Zeit tritt Stickstoffentwicklung ein; die von etwas öligem Produkt befreite Lösung enthält jetzt die Verbindung $KO_3S\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$; man versetzt sie mit 100 ccm 50%iger Kalilauge, erwärmt kurze Zeit, fügt dann Salzsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung hinzu und dampft zur Krystallisation ein (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2726 Anm.; vgl. WALTER, *Chem. N.* **72**, 47). — Kaliumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (W.).

Dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_4 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der entsprechenden Säure und $POCl_3$ auf dem Wasserbad (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2726). — Würfelförmige Krystalle (aus Benzol). F: 142°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, löslich in Benzin, Methylalkohol und Alkohol. — Gibt mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Gegenwart von Alkohol Dithiohydrochinon (Bd. VI, S. 867).

Diamid $C_{12}H_{12}O_4N_2S_4 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 253° (WALTER, *Chem. N.* **72**, 47).

1-Methoxy-benzol-thiosulfonsäure-(4), p-Anisolthiosulfonsäure $C_7H_8O_3S_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SH$. *B.* Beim Kochen einer konz. wäßr. Lösung von p-anisolsulfinsaurem Natrium mit frisch gefälltem Schwefel (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 390). — Ist als p-Phenylendiaminsalz (Syst. No. 1766) isoliert worden.

1-Methoxy-benzol-thiosulfonsäure-(4)-[α-carbäthoxy-acetonyl]-ester, p-Anisolthiosulfonsäure-[α-carbäthoxy-acetonyl]-ester („p-Anisolthiosulfonacetessigester") $C_{13}H_{16}O_6S_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Möglicherweise besitzt das in Bd. VI, S. 864 aufgeführte [α-Carbäthoxy-acetonyl]-[4-methoxy-phenyl]-disulfoxyd diese Konstitution [1]).

Phenolsulfonsäure-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von der o-, m- oder p-Phenolsulfonsäure abzuleiten sind.

Äthylenglykol-bis-[x-sulfo-phenyläther], Äthylen-bis-phenolsulfonsäure $C_{14}H_{14}O_8S_2$ = $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Äthylenglykoldiphenyläther (Bd. VI, S. 146) und konz. Schwefelsäure bei 120° (LIPPMANN, *C. r.* **68**, 1271; *J.* **1869**, 438). — $BaC_{14}H_{12}O_8S_2$ (bei 120°). Krystallpulver. In siedendem Wasser wenig löslich. — $PbC_{14}H_{12}O_8S_2$ (bei 120°). Blätter. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem.

Glycerin-α.α'-bis-[x-sulfo-phenyläther], symm. Glycerin-diphenyläther-disulfonsäure $C_{15}H_{16}O_9S_2$ = $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Glycerin-α.α'-diphenyläther (Bd. VI, S. 149) mit konz. Schwefelsäure (RÖSSING, *B.* **19**, 66). — Dickflüssig. Das Ammoniumsalz gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. Das Kaliumsalz zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in K_2SO_3, Resorcin und Glycerin. — $K_2C_{15}H_{14}O_9S_2$ (bei 110°). — $BaC_{15}H_{14}O_9S_2$ (bei 110°). Krystallinisch.

1-Phenacyloxy-benzol-sulfonsäure-(x), ω-[x-Sulfo-phenoxy]-acetophenon $C_{14}H_{12}O_5S$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Behandeln von ω-Phenoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 91) mit konz. Schwefelsäure (STOERMER, ATENSTÄDT, *B.* **35**, 3564). — Krystalle (aus Wasser). F: 165°. — Wird von $KMnO_4$ zu Benzoesäure oxydiert. — $NaC_{14}H_{11}O_5S + 2H_2O$. Schüppchen. — $Ba(C_{14}H_{11}O_5S)_2 + 4H_2O$. Nädelchen. Ziemlich löslich in Wasser.

γ-[x-Sulfo-phenoxy]-buttersäure-amid, [γ-Phenoxy-butyramid]-eso-sulfonsäure $C_{10}H_{13}O_5NS$ = $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bei sechsstündigem Stehen einer Lösung von (3 g) γ-Phenoxy-buttersäure-nitril (Bd. VI, S. 164) in (9 ccm) konz. Schwefelsäure (LOHMANN, *B.* **24**, 2640). — Krystallpulver. F: 211°. Unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Ligroin und Benzol. — $Ba(C_{10}H_{12}O_5NS)_2$. Krystalle. Unlöslich in Alkohol.

Diphenyläther-disulfonsäure-(x.x') $C_{12}H_{10}O_7S_2$ = $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenyläther (Bd. VI, S. 146) mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure auf 100° (FITTIG, *A.* **125**, 329; HOFFMEISTER, *A.* **159**, 204). — Die freie Säure ist ein Sirup, der bei langem Stehen im Exsiccator krystallisiert; zerfließlich; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — $Na_2C_{12}H_8O_7S_2 + x H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Alkohol (H.). — $Ag_2C_{12}H_8O_7S_2$. Warzen. Leicht löslich in Wasser (H.). — $BaC_{12}H_8O_7S_2$ (bei 120°). Krystallpulver. Löst sich in heißem Wasser nur wenig mehr als in kaltem, unlöslich in Alkohol (H.).

β-Chlorphenolsulfonsäure $C_6H_5O_4ClS$ = $HO \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B.* Wurde einmal in kleiner Menge neben α-Chlorphenolsulfonsäure [4-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2)] (S. 236) beim Lösen von (nicht völlig reinem) p-Chlor-phenol in (1 Mol.-Gew.) rauch. Schwefelsäure erhalten (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* **157**, 129). — $KC_6H_4O_4ClS$. In Wasser etwas schwerer löslich als das Salz der α-Chlorphenolsulfonsäure. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich erst über 350° unter Schwärzung. Das Kaliumsalz verhält sich gegen Reagenzien ganz wie jenes der α-Chlorphenolsulfonsäure. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Pyrogallol, mit Eisenchlorid erzeugt es dieselbe violette Färbung wie das Salz der α-Säure, und mit Salpetersäure wird ebenfalls 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 260) gebildet. Vielleicht sind diese Reaktionen durch beigemengtes α-Salz zu erklären.

2-Chlor-phenol-sulfonsäure-(x), γ-Chlorphenolsulfonsäure $C_6H_5O_4ClS$ = $HO \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von o-Chlor-phenol mit rauchender Schwefelsäure; wirkt letztere unter Kühlung auf Chlorphenol ein, so entsteht daneben etwas δ-Säure (S. 250); man verdünnt die Masse mit Wasser, setzt Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und erhält beim Verdunsten zunächst Krystalle des δ-Calciumsalzes und dann das γ-Salz (KRAMERS, *A.* **173**, 331). — Die freie Säure scheidet sich aus heißer wäßr. Lösung in Blättchen mit 1 H_2O ab. Sie ist zerfließlich. Löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Äther.

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 3.

Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Zersetzt sich über 80°. — $NaC_6H_4O_4ClS + H_2O$. Äußerst löslich in Alkohol. — $Na_2C_6H_3O_4ClS + 3H_2O$. Fast unlöslich in Alkohol. — $KC_6H_4O_4ClS + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 7,11 Tln. Wasser von 9°. — $K_2C_6H_3O_4ClS + 3\frac{1}{2}H_2O$. Blätter. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_6H_4O_4ClS)_2 + 4H_2O$. — $Ca(C_6H_4O_4ClS)_2 + H_2O$. Krystalle. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $CaC_6H_3O_4ClS + 3\frac{1}{2}H_2O$. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 2,64 Tln. Wasser von 12°. In Alkohol fast unlöslich. In der wäßr. Lösung wird durch CO_2 Calciumcarbonat gefällt. — $Ba(C_6H_4O_4ClS)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb(C_6H_4O_4ClS)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $PbC_6H_3O_4ClS + H_2O$. Pulver. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol gar nicht.

2 - Chlor - phenol - sulfonsäure - (x), δ - Chlorphenolsulfonsäure $C_6H_5O_4ClS = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$. *B.* s. im voranstehenden Artikel. — Salze: KRAMERS, *A.* **173**, 340. $KC_6H_4O_4ClS$. Blättchen. — $CaC_6H_3O_4ClS + 2H_2O$. Nadeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 44,58 Tln. Wasser von 11°. Unlöslich in Alkohol.

3-Nitro-phenol-sulfonsäure-(x) $C_6H_5O_6NS = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 5 g m-Nitro-phenol mit einem Gemisch von 5 g Schwefelsäuremonohydrat und $12\frac{1}{2}$ g rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt bei 90° (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **73**, 527). — Sechsseitige Tafeln mit 4 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei 50—60° im Krystallwasser; wird bei 100° wasserfrei. Die wasserfreien Krystalle (erhalten aus Essigester + Benzol oder Ligroin) schmelzen zwischen 105° und 107°. — Mononatriumsalz. Hellgelbe Nädelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — $Na_2C_6H_3O_6NS$. Orangerote, golden schimmernde Nadeln oder dunkel granatrote Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $BaC_6H_3O_6NS + H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser. Das Krystallwasser entweicht erst bei 230° im Vakuum.

1 - Phenylmercapto - benzol - sulfonsäure - (x), Diphenylsulfid - sulfonsäure - (x) $C_{12}H_{10}O_3S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus Diphenylsulfid und 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure (OTTO, TROEGER, *B.* **26**, 996). — $Ba(C_{12}H_9O_3S_2)_2$ (getrocknet).

Chlorid $C_{12}H_9O_2ClS_2 = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Petroläther). F: 66—68° (O., TR., *B.* **26**, 996).

Amid $C_{12}H_{11}O_2NS_2 = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (O., TR., *B.* **26**, 996). — Warzen (aus Alkohol). F: 129—130°.

Phenolpolysulfonsäuren und ihre Derivate.

1 - Oxy - benzol - disulfonsäure - (2.4), Phenol - disulfonsäure - (2.4), „α-Phenoldisulfonsäure" $C_6H_6O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Phenol mit 4 Tln. eines Gemisches gleicher Teile rauchender und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. III [Erlangen 1867], S. 236; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1868**, 270). Aus p-phenolsulfonsaurem Kalium durch Chlorsulfonsäure (ENG., LA., Ж. **1**, 132; *Z.* **1869**, 298). Aus Benzoldiazoniumsulfat und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (GRIESS, *A.* **137**, 69; KEKULÉ, *Z.* **1866**, 693). — Zur *Darstellung* vgl. OBERMILLER, *B.* **40**, 3641; **41**, 701. — Zerfließliche Nadeln. Schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich oberhalb 100° (WEINHOLD, *A.* **143**, 60). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (GR.), unlöslich in Äther (STÄDELER, *A.* **144**, 303). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge (ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **109**, 444; *B.* **22** Ref., 687). Phenol-disulfonsäure-(2.4) bildet Salze vom Typus $HO\cdot C_6H_3(SO_3Me)_2$ und vom Typus $MeO\cdot C_6H_3(SO_3Me)_2$ (STÄD., *B.* **40**, 3662). Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine schwach blaustichig rote Färbung (O., *B.* **40**, 3631; vgl. STÄD.). Das Kaliumsalz liefert in wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Brom das Kaliumsalz der 6-Brom-phenol-disulfonsäure-(2.4) (ARMSTRONG, *Soc.* **25**, 865; v. SCHMIDT, *B.* **11**, 852), mit einem Überschuß von Brom 2.4.6-Tribrom-phenol (v. SCH.; vgl. O., *B.* **42**, 4365). Phenol-disulfonsäure-(2.4) liefert mit Salpetersäure schon in der Kälte Pikrinsäure (KE., Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. III [Erlangen 1867], S. 236). Einw. von HgO: A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, CHEVROTIER, PERKIN, *C. r.* **132**, 145, 635; D. R. P. 132660; *C.* **1902** II, 82. Gibt beim Schmelzen mit Ätzkali Brenzcatechin und 1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4) (S. 295) und beim Schmelzen mit Ätznatron dieselben Produkte sowie Protocatechusäure (BARTH, v. SCHMIDT, *B.* **12**, 1260, 1264). — $(NH_4)_2C_6H_4O_7S_2 + H_2O$. Monoklin prismatisch (VOM RATH, *Ann. d. Physik* **135**, 597; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 342). — $K_2C_6H_4O_7S_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Verliert über 100° das Krystallwasser (WEI.). — $K_2C_6H_4O_7S_2 + H_2O$ (KE., *Z.* **1866**, 694). Rhombisch bipyramidal (v. R., *Ann. d. Physik* **135**, 596; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 341). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 270° (AL.-LE C.). — $Ag_2C_6H_4O_7S_2$. Warzen oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in

Alkohol, unlöslich in Äther (GR.). — $BaC_6H_4O_7S_2 + 4H_2O$. Prismen. Monoklin prismatisch (v. R., *Ann. d. Physik* **135**, 598; ZINGEL, *J.* **1885**, 1597; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 342). Verliert beim Erhitzen auf 100—110° 3 H_2O, den Rest bei 160—170° (O., *B.* **40**, 3644). Löst sich in 2 Tln. heißem und 15 Tln. kaltem Wasser (O., *B.* **40**, 3644), unlöslich in absol. Alkohol (WEI.). Wärmetönung beim Lösen in Wasser (AL.-LE C.). — $Ba_3(C_6H_3O_7S_2)_2 + 3H_2O$ (STÄ.). Undeutliche Krystalle. — $Ba_3(C_6H_3O_7S_2)_2 + 6H_2O$. Pulver. Schwer löslich in Wasser (STÄ.). — $Pb_3(C_6H_3O_7S_2)_2 + 6H_2O$. Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (WEI.). — $Pb_3(C_6H_3O_7S_2)_2 + 7H_2O$. Blättchen. Das Krystallwasser entweicht erst bei 160—170° (O., *B.* **40**, 3646). — $(HO\cdot Pb)_3C_6H_3O_7S_2 + 3H_2O$. Pulver. Verliert das Krystallwasser bei 130—140° (O., *B.* **40**, 3646). — Salz des Hexamethylentetramins s. Bd. I, S. 586.

1-Methoxy-benzol-disulfonsäure-(2.4), Anisol-disulfonsäure-(2.4) $C_7H_8O_7S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* Aus Anisol oder aus Anissäure durch rauchende Schwefelsäure bei 140—200° (ZERVAS, *A.* **103**, 342, 345). Entsteht auch aus 1 Tl. Anisol und 10 Tln. konz. Schwefelsäure bei 92° (SHOBER, *Am.* **15**, 388; **18**, 862). Aus 4.4'-Dimethoxy-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 861) und konz. Schwefelsäure bei 160—180°, neben p-Anisolsulfonsäure (ANNAHEIM, *A.* **172**, 47). — $BaC_7H_6O_7S_2 + 4H_2O$. Krystalle (A.). Hält bei 100° 1 H_2O zurück (Z.).

Dichlorid $C_7H_6O_5Cl_2S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der Anisol-disulfonsäure-(2.4) mit PCl_5 (SHOBER, *Am.* **15**, 388). — Tafeln (aus Äther). F: 86°.

Diamid $C_7H_{10}O_5N_2S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid und konz. Ammoniak (SHOBER, *Am.* **18**, 860). — Blättchen. F: 239°.

6-Brom-phenol-disulfonsäure-(2.4) $C_6H_5O_7BrS_2 = HO\cdot C_6H_2Br(SO_3H)_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Phenol-disulfonsäure-(2.4) (ARMSTRONG, *Soc.* **25**, 865; v. SCHMIDT, *B.* **11**, 852). — Zerfließliche Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Äther (v. SCH.). Die Säure sowie ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine tief rubinrote Färbung (v. SCH.). — Kann durch Salpetersäure je nach der Konzentration in 6-Brom-4-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) oder in 6-Brom-2.4-dinitrophenol oder in Pikrinsäure verwandelt werden (A.). — $K_2C_6H_3O_7BrS_2$. Tafeln oder Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Wasser (A.), schwer in Alkohol (v. SCH.). — $Ag_2C_6H_3O_7BrS_2$ (v. SCH.). — $BaC_6H_3O_7BrS_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser (v. SCH.). — $PbC_6H_3O_7BrS_2$. Krystallinischer Niederschlag. Etwas löslich in Wasser (v. SCH.).

x-Jod-phenol-disulfosäure-(2.4) $C_6H_5O_7IS_2 = HO\cdot C_6H_2I(SO_3H)_2$. *B.* Aus Phenol-disulfonsäure-(2.4) mit Jodkalium und jodsaurem Kalium (WEILER-TER MEER, D. R. P. 124231; *C.* **1901** II, 961). — Nädelchen. — Bariumsalz: Prismen. — Salz des Hexamethylentetramins s. Bd. I, S. 586.

1-Äthoxy-benzol-disulfonsäure-(2.5), Phenetol-disulfonsäure-(2.5) $C_8H_{10}O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, *B.* **39**, 3347. — *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der aus Anilin-disulfonsäure-(2.5) bereiteten Diazobenzol-disulfonsäure (Syst. No. 2202) mit absol. Alkohol unter Druck (ZANDER, *A.* **198**, 25). — Sehr zerfließliche Nadeln. — $K_2C_8H_8O_7S_2 + H_2O$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_8H_8O_7S_2 + 2H_2O$. Krystallmehl, wird beim raschen Eindampfen der wäßr. Lösung erhalten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_8H_8O_7S_2 + 3H_2O$. Krystallisiert aus der sehr weit eingedampften wäßr. Lösung in Säulen.

[Strukturformel: $O\cdot C_2H_5$; SO_3H; HO_3S]

Dichlorid $C_8H_8O_5Cl_2S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-disulfonsäure-(2.5) und PCl_5 durch gelindes Erwärmen (ZANDER, *A.* **198**, 27). — Sechsseitige Tafeln (aus Äther). F: 106—108°. — Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 150° zur Phenetol-disulfonsäure-(2.5) verseift.

Diamid $C_8H_{12}O_5N_2S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorids der Phenetol-disulfonsäure-(2.5) mit konz. Ammoniak (ZANDER, *A.* **198**, 28). — Nadeln (aus Wasser). F: 233°.

4-Chlor-phenol-disulfonsäure-(2.6) $C_6H_5O_7ClS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(2) aus 2.4.6-Trichlor-phenol und einer gesättigten Kaliumsulfitlösung im geschlossenen Rohr bei 170° (ARMSTRONG, HARROW, *Soc.* **29**, 474; *J.* **1876**, 447). — Gibt beim Behandeln mit konz. Salpetersäure 4-Chlor-2.6-dinitrophenol. — $K_2C_6H_3O_7ClS_2 + {}^1/_2H_2O$. Prismenförmige Krystalle.

[Strukturformel: OH; HO_3S; SO_3H; Cl]

Eine mit obiger wahrscheinlich identische Säure entsteht aus p-Chlor-phenol und überschüssiger rauchender Schwefelsäure bei 100° (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* **157**, 153). — Das Bariumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

1-Oxy-benzol-disulfonsäure-(3.5), Phenol-disulfonsäure-(3.5), „β-Phenoldisulfonsäure" $C_6H_6O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) mit etwas Wasser und 3 Tln. Kali auf 150° (SENHOFER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **78 II**, 678; *J.* **1879**, 749). — Sirupöse Masse. Zersetzt sich beim Trocknen (SE.). — Geht beim Erhitzen mit Kali auf 240° in 1.3-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(5) über (SE.; vgl. BARTH, v. SCHMIDT, *B.* **12**, 1267). — $K_2C_6H_4O_7S_2 + 3^1/_2H_2O$ (SE.). — $BaC_6H_4O_7S_2 + 4H_2O$ (SE.). — $PbC_6H_4O_7S_2 + 4H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (SE.).

OH, HO_3S, SO_3H

5-Nitro-phenol-disulfonsäure-(3.x) $C_6H_5O_9NS_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Man reduziert 3.5-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) (S. 204) durch Schwefelammonium zu Nitro-amino-benzol-disulfonsäure (Syst. No. 1924), diazotiert diese mit salpetriger Säure und kocht die erhaltene Diazoverbindung mit Wasser (LIMPRICHT, *B.* **8**, 289). — Sehr leicht lösliche Nadeln. — $BaC_6H_3O_9NS_2 + 2H_2O$. Krystallinisch.

1-Oxy-benzol-trisulfonsäure-(2.4.6), Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6) $C_6H_6O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6 Tln. Phenol mit 30 Tln. konz. Schwefelsäure und 15 Tln. P_2O_5 im geschlossenen Rohr auf 180° (SENHOFER, *A.* **170**, 110). Beim Erhitzen von Phenol mit der berechneten Menge Pyroschwefelsäure in geschlossenen Gefäßen auf 100—110° (ARCHE, EISENMANN, D. R. P. 51321; *Frdl.* **2**, 218). Aus 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 861) und 3 Tln. rauchender Schwefelsäure bei 180° bis 190° (ANNAHEIM, *A.* **172**, 30). — Krystallwasserhaltige Nadeln oder Prismen; ist sehr hygroskopisch; hat nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_6H_6O_{10}S_3 + 3^1/_2H_2O$; zersetzt sich bei 105° unter Bildung von Schwefelsäure (SE.). Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrote Färbung (SE.). — Wird von Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber von Bromwasser (SE.). Gibt beim Erhitzen mit $NaNO_3$ auf höchstens 100° Pikrinsäure (ARCHE, EI.). Wird durch Alkalischmelze bei 230—260° in Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1563) übergeführt (TOBIAS, D. R. P. 81210; *Frdl.* **4**, 118). — $Na_3C_6H_3O_{10}S_3 + 3H_2O$. Leicht lösliche Nadeln (SE.). — $K_3C_6H_3O_{10}S_3 + 4H_2O$. Tafeln (SE.). — $K_4C_6H_2O_{10}S_3 + 2H_2O$. Nadeln (SE.). — $Ag_3C_6H_3O_{10}S_3 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (SE.). — $Ba_3(C_6H_3O_{10}S_3)_2 + 4H_2O$. Schuppen. Schwer löslich in Wasser (SE.). — $Ba_3(C_6H_3O_{10}S_3)_2 + 10H_2O$. Tafeln (A.). — $Cd_3(C_6H_3O_{10}S_3)_2 + 7H_2O$. Tafeln (SE.). — $Pb_2C_6H_2O_{10}S_3 + 2Pb(OH)_2 + 4^1/_2H_2O$. Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser (SE.).

OH, HO_3S, SO_3H, SO_3H

2-Nitro-phenol-trisulfonsäure-(x.x.x) $C_6H_5O_{12}NS_3 = HO\cdot C_6H(NO_2)(SO_3H)_3$. *B.* Aus o-Nitro-phenol und rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber, neben anderen Produkten (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **73**, 525). — $Ba_2C_6HO_{12}NS_3$. Schmutziggelbes Pulver.

1-Oxy-benzol-tetrasulfonsäure-(x.x.x.x), Phenol-tetrasulfonsäure-(x.x.x.x) $C_6H_6O_{13}S_4 = HO\cdot C_6H(SO_3H)_4$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen von 1 Tl. Phenol mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 190—200° (ANNAHEIM, *A.* **172**, 33 Anm.). — $K_4C_6H_2O_{13}S_4$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

2. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. ***Sulfonsäuren des 2-Oxy-1-methyl-benzols*** $C_7H_8O = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 349).

2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), o-Kresol-sulfonsäure-(6)[1] $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben der isomeren 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) aus o-Kresol und H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. und kann durch die Schwerlöslichkeit ihres Bariumsalzes von der isomeren Säure getrennt werden (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 333; vgl. HANTKE, *B.* **20**, 3210). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (C., J.). — Läßt sich durch Oxydation mit Chromsäure nicht in Toluchinon überführen (C., J.). Rauchende Salpetersäure erzeugt 3.5-Dinitro-2-oxy-1-methyl-benzol (F: 86°) (C., J.). Läßt sich durch Brom in 3.5-Dibrom-2-oxy-1-methyl-benzol (F: 57°) überführen (C., J.). — $KC_7H_7O_4S + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (C., J.). — $CuC_7H_6O_4S$. Gelbgrüne Blättchen (LEY, ERLER, *Z. a. Ch.* **56**, 417). — $HO\cdot Cu\cdot O\cdot C_7H_6\cdot SO_3\cdot NH_4 + NH_3$. Dunkelgrüne Tafeln (L., E.). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (C., J.).

CH_3, OH, SO_3H

[1]) Bezifferung des o-Kresols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

5-Brom-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Brom-o-kresol-sulfonsäure-(6) $C_7H_7O_4BrS = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim allmählichen Eintragen der berechneten Menge Brom in Eisessig in die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) unter Vermeidung der Temperaturerhöhung (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 336). Die Säure wird auch aus 5-Brom-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 360) durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten (C., J., *J. pr.* [2] **38**, 325). — $KC_7H_6O_4BrS$. Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4), o-Kresol-sulfonsäure-(5)[1] $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfonsäure-(2.4) (S. 204) mit 2 Tln. KOH auf 200—205° (BRUNNER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **78 II**, 665; *J.* **1879**, 758). Aus diazotierter 2-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) und rauchender Schwefelsäure (HAYDUCK, *A.* **174**, 345). — Wasserhaltige Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 80—81°; zerfließt an der Luft; enthält bei 100° $^1/_2H_2O$; bräunt sich oberhalb 100° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (B.). Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren oder von Alkohol verschwindet (B.). — $NaC_7H_7O_4S + 2H_2O$. Tafeln oder Blättchen (B.). — $KC_7H_7O_4S + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $KC_7H_7O_4S + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 225—230°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser (B.). — $Cu(C_7H_7O_4S)_2 + 8H_2O$. Blaue Tafeln. Leicht löslich in Wasser (B.). — $AgC_7H_7O_4S$ (über H_2SO_4 im Vakuum). Nadeln (B.). — $Ca(C_7H_7O_4S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (B.). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + {}^1/_2H_2O$. Prismen; unlöslich in Alkohol; die wäßr. Lösung wird durch Barytwasser nicht gefällt und gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung (B.). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Prismen (H.). — $Zn(C_7H_7O_4S)_2 + 10^1/_2H_2O$. Prismen (B.). — $Pb(C_7H_7O_4S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (B.).

CH_3 / OH / SO_3H

2-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4), o-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(5) $C_8H_{10}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Behandlung von o-Kresolmethyläther mit konz. Schwefelsäure (BROMWELL, *Am.* **19**, 569). Beim Kochen von diazotierter 2-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) mit Methylalkohol (HAYDUCK, *A.* **172**, 217). — Nadeln. F: 212° (B.). Sehr leicht löslich in Wasser (B.). — $NaC_8H_9O_4S + 5^1/_2H_2O$. Nadeln, die leicht verwittern (B.). — $KC_8H_9O_4S + {}^1/_2H_2O$. Tafeln (B.). — $Cu(C_8H_9O_4S)_2 + 6H_2O$. Apfelgrüne Prismen (B.). — $Mg(C_8H_9O_4S)_2 + 5^1/_2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (B.). — $Ca(C_8H_9O_4S)_2 + 9H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (B.). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2 + H_2O$. Undurchsichtige Krystalle (B.). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2 + 2H_2O$. Blätter (H., *A.* **172**, 217), Tafeln (B.). — $Zn(C_8H_9O_4S)_2 + 6^1/_2H_2O$. Tafeln (B.). — $Pb(C_8H_9O_4S)_2 + 6H_2O$. Blättchen (B.).

2-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4), o-Kresoläthyläther-sulfonsäure-(5) $C_9H_{12}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Amino-1-methyl-benzol-sulfinsäure-(4) (Syst. No. 1921) durch Behandeln mit salpetriger Säure in Gegenwart von etwas Alkohol und Kochen der entstandenen Diazoverbindung mit Alkohol (LIMPRICHT, PAYSAN, *A.* **221**, 363). Beim Kochen von diazotierter 2-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) mit absol. Alkohol (HAYDUCK, *A.* **172**, 215). — Beim Schmelzen mit Kali entsteht 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) und Salicylsäure (H., *A.* **174**, 345). — $KC_9H_{11}O_4S + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H., *A.* **172**, 216). — $Ba(C_9H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Tafeln. Leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (L., P.). — $Ba(C_9H_{11}O_4S)_2 + 3H_2O$. Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem (H., *A.* **172**, 214). — $Pb(C_9H_{11}O_4S)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (H., *A.* **172**, 215).

2-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid, o-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_8H_9O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz der 2-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) und PCl_5 (BROMWELL, *Am.* **19**, 572). — Krystallinische Masse.

2-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid, o-Kresoläthyläther-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_9H_{11}O_3ClS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) und PCl_5 (HAYDUCK, *A.* **172**, 216). — Tafeln.

2-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, o-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(5)-amid $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid durch Ammoniak (BROMWELL, *Am.* **19**, 573). — Nadeln. F: 137°.

[1]) Bezifferung des o-Kresols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

2-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, o-Kresoläthyläther-sulfonsäure-(5)-amid $C_9H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid und wäßr. Ammoniak (HAYDUCK, *A.* **172**, 216). — Blättchen. F: 137°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in heißem, leicht in Alkohol.

3.5-Dibrom-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4), 4.6-Dibrom-o-kresol-sulfonsäure-(5) $C_7H_6O_4Br_2S = HO\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) durch Behandeln mit salpetriger Säure und Kochen der erhaltenen Diazoverbindung mit Wasser (HAYDUCK, *A.* **174**, 353). — $KC_7H_5O_4Br_2S + H_2O$. Leicht lösliche Blätter. — $Ba(C_7H_5O_4Br_2S)_2 + 8^1/_2H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

3 oder 5-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4), 6 oder 4-Nitro-o-kresol-sulfonsäure-(5) $C_7H_7O_6NS = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. HAYDUCK, *A.* **174**, 352. — *B.* Man führt 2-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) durch Salpetersäure in die Diazoverbindung $O_2N\cdot C_6H_2(CH_3)<{N_2 \atop SO_2}>O$ (Syst. No. 2202) über und kocht diese mit Wasser (HAYDUCK, *A.* **172**, 218). — Zerfließliche körnige Krystalle. — $Ba(C_7H_6O_6NS)_2 + 5H_2O$. Honiggelbe Prismen. — $BaC_7H_5O_6NS + 3^1/_4H_2O$. Orangerote Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser.

2-Äthylmercapto-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) $C_9H_{12}O_3S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man diazotierte 2-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) in wäßr. Lösung mit Kaliumxanthogenat umsetzt, zu der siedenden Lösung des (nicht isolierten) Kaliumsalzes des Xanthogensäureesters $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3K$ allmählich alkoh. Kali bis zur alkal. Reaktion hinzufügt und den Alkohol abdestilliert (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 756). — $KC_9H_{11}O_3S_2 + 1^1/_2H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser.

2-Äthylsulfon-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) $C_9H_{12}O_5S_2 = C_2H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. — $KC_9H_{11}O_5S_2 + 1^1/_2H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Sehr löslich in Wasser (W., B., *Soc.* **73**, 757).

Chlorid $C_9H_{11}O_4ClS_2 = C_2H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. Platten (aus Benzol). F: 77°; sehr wenig löslich in Petroläther (W., B., *Soc.* **73**, 757).

2.2'-Dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(5.5') $C_{14}H_{14}O_6S_4 = [HO_3S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S—]_2$. *B.* Man versetzt die Lösung des aus diazotierter 2-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) und Kaliumxanthogenat entstandenen Kaliumsalzes des Xanthogensäureesters auf einmal mit der erforderlichen Menge alkoh. Kali und säuert nach der Verseifung und dem Abdestillieren des Alkohols die Lösung mit verd. Schwefelsäure an (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 756). — $K_2C_{14}H_{12}O_6S_4 + H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5), o-Kresol-sulfonsäure-(4) [1] $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt o-Kresol mit der $1^1/_2$-fachen Menge H_2SO_4 8—10 Stdn. auf dem Wasserbade; das aus der entstandenen Sulfonsäure hergestellte Bariumsalz scheidet sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung amorph aus, beim freiwilligen Verdunsten der wäßr. Lösung dagegen in Blättchen (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 330; vgl. ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 621; HANTKE, *B.* **20**, 3210). Durch Verkochen von diazotierter 6-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (GERVER, *A.* **169**, 386; NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1946). — Zerfließliche Nadeln. — Mit Chromsäure + Schwefelsäure entsteht Toluchinon (Bd. VII, S. 645) (CL., J.). Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure (N., W.) oder beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (CL., J.) wird 3.5-Dinitro-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 368) gebildet. Beim Eintröpfeln einer eisessigsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom in die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. des Kaliumsalzes der 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung wird in der Hauptsache 3-Brom-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) (S. 255) erhalten, neben wenig 3.5-Dibrom-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 360) (CL., J.). Bei der Einw. von Brom auf die wäßr. Lösung der freien 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) entsteht 3.5-Dibrom-2-oxy-1-methyl-benzol (CL., J.). — $KC_7H_7O_4S + 2H_2O$. Flache Prismen (CL., J.). Monoklin prismatisch (v. KRAATZ, *J. pr.* [2] **38**, 332; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 417). — $Cu(C_7H_7O_4S)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Saphirblaue Nadeln (LEY, ERLER, *Z. a. Ch.* **56**, 417). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2$. Blätter (CL., J.). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Spießige Krystalle (aus Wasser). Nadelbüschel (aus verd. Alkohol). Wird bei 120° wasserfrei; sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (G.). Gibt mit Barytwasser einen amorphen Niederschlag, der sich in heißem Wasser ziemlich schwer löst. — $Pb(C_7H_7O_4S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Sehr hygroskopisch (G.).

(Formel: Benzolring mit CH_3, OH und HO_3S)

---

[1] Bezifferung des o-Kresols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

3-Chlor-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5), 6-Chlor-o-kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_4ClS = HO \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Man sulfuriert o-Kresol mit Schwefelsäuremonohydrat und leitet Chlor in das Sulfurierungsgemisch; nach beendeter Chlorierung leitet man Chlorwasserstoff ein (RASCHIG, D.R.P. 160304; *C.* **1905** I, 1448). — Blättchen mit $1^1/_2 H_2O$. Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung (1:100) blau. — Zersetzt sich beim Trocknen über 100° teilweise unter Bildung von 3-Chlor-2-oxy-1-methyl-benzol und Schwefelsäure. Beim Nitrieren entsteht 3-Chlor-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol.

3-Brom-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5), 6-Brom-o-kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_4BrS = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintröpfeln einer eisessigsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom in die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. des Kaliumsalzes der 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 334). — Blätterige Masse (aus Wasser). Schmilzt bei 95° im Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser. — Wird durch Chromsäure zu 6-Brom-toluchinon (Bd. VII, S. 652) oxydiert. Mit rauchender Salpetersäure entsteht 4.6-Dinitro-o-kresol. — $KC_7H_6O_4BrS + H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $AgC_7H_6O_4BrS + H_2O$. Prismen. — $Ca(C_7H_6O_4BrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_6O_4BrS)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Pb(C_7H_6O_4BrS)_2 + 3H_2O$. Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3-Jod-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5), 6-Jod-o-kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_4IS = HO \cdot C_6H_2I(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer Lösung des Kaliumsalzes der 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) in verd. Schwefelsäure mit einer alkal. Jodlösung (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **37**, 338; vgl. TROMMSDORFF, D. R. P. 45226; *Frdl.* **2**, 511). — Blätter mit 3 Mol. H_2O (K.). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 80° im Krystallwasser und zersetzt sich bei 155° (K.). — CrO_3 + Schwefelsäure erzeugt 6-Jod-toluchinon (Bd. VII, S. 653) (K.). Wird von kalter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in 4.6-Dinitro-o-kresol übergeführt (K.). — $Ba(C_7H_6O_4IS)_2 + 4H_2O$ (K.).

3-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5), 6-Nitro-o-kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_6NS = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von 3-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure (SCHULTZ, *B.* **40**, 4319). Beim Nitrieren von 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) (SCH.). — Krystalle mit $3H_2O$. Verliert im Exsiccator 2 Mol. Wasser, das dritte bei 120°. Leicht löslich in Wasser, Äther und Aceton, löslich in Essigester, fast unlöslich in Chloroform. — $NaC_7H_6O_6NS + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $Na_2C_7H_5O_6NS + 4H_2O$. Rote Nadeln. — $KC_7H_6O_6NS$. Blaßgelbe Nadeln. — $K_2C_7H_5O_6NS + H_2O$. Gelblichrote Nadeln. — $Ca(C_7H_6O_6NS)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Schuppen. — $CaC_7H_5O_6NS + 4H_2O$. Rote Nädelchen. — $Sr(C_7H_6O_6NS)_2 + H_2O$. Honiggelbe Blättchen. — $Sr(C_7H_6O_6NS)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Citronengelbe Nadeln. — $SrC_7H_5O_6NS + 1^1/_2 H_2O$. Rote Nädelchen; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_6O_6NS)_2 + 2H_2O$. Gelbe Schuppen. — $BaC_7H_5O_6NS + 1^1/_2 H_2O$. Rote Krystalle; schwer löslich.

2-Äthylmercapto-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) $C_9H_{12}O_3S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Zersetzung des Äthylxanthogensäure-[4-sulfo-2-methyl-phenyl]-esters (s. u.) mit alkoh. Kali, neben 2.2'-Dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4') (s. u.) (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 757). — $KC_9H_{11}O_3S_2$.

2-Äthylsulfon-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) $C_9H_{12}O_5S_2 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 2-Äthylmercapto-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) mit $KMnO_4$ (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 758). — $KC_9H_{11}O_5S_2$. Rhomben.

Chlorid $C_9H_{11}O_4ClS_2 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 73° (W., B.).

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[4-sulfo-2-methyl-phenylester], Äthylxanthogensäure-[4-sulfo-2-methyl-phenyl]-ester, {[Thio-o-kresol]-sulfonsäure-(4)}-S-[monothiocarbonsäure-O-äthylester] $C_{10}H_{12}O_4S_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 6-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) mit xanthogensaurem Kalium (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 757). — $KC_{10}H_{11}O_4S_3 + H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser.

2.2'-Dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4') $C_{14}H_{14}O_6S_4 = [HO_3S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S-]_2$. *B.* Durch Zersetzen des Äthylxanthogensäure-[4-sulfo-2-methyl-phenyl]-esters mit alkoh. Kalilauge, neben dem Kaliumsalz der 2-Äthylmercapto-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 758). — $K_2C_{14}H_{12}O_6S_4 + 2H_2O$. Nadeln.

2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1¹), o-Kresol-sulfonsäure-(2¹), „2-Oxy-benzylsulfonsäure" $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Sulton $C_6H_4<{CH_2 \atop O}>SO_2$ (Syst. No. 2672) entsteht, wenn man 2-Amino-1-methyl-

[Formel: Benzolring mit $CH_2 \cdot SO_3H$ und OH]

benzol-sulfonsäure-(1[1]) mit $NaNO_2$ und verd. Schwefelsäure diazotiert, die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und dann das ausgeschiedene Öl mit der Lösung kocht; durch Kochen des Sultons mit Barytwasser oder Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 150° erhält man die Salze der 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]) (MARCKWALD, FRAHNE, *B.* **31**, 1857, 1858). — Sirup. — Wird von PCl_5 in das Sulton übergeführt. Liefert beim Schmelzen mit KOH Salicylsäure und Phenol. — $NH_4C_7H_7O_4S$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + 4H_2O$. Krystalle. — $Pb(C_7H_7O_4S)_2 + 7H_2O$. Krystalle.

5-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]), 4-Nitro-o-kresol-sulfonsäure-(2[1]), „5-Nitro-2-oxy-benzylsulfonsäure" $C_7H_7O_6NS = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (s. auch den folgenden Artikel). *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-benzylchlorid und wäßr. Natriumsulfitlösung (BAYER & Co., D. R. P. 150313; *Frdl.* **7**, 96; *C.* **1904 I**, 1114). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub entsteht 5-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]).

5 (?)-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]), 4 (?)-Nitro-o-kresol-sulfonsäure-(2[1]), „5 (?)-Nitro-2-oxy-benzylsulfonsäure" $C_7H_7O_6NS = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (vielleicht identisch mit der vorangehenden Verbindung). *B.* Durch längeres Kochen des Sultons $O_2N\cdot C_6H_3{<}{}^{CH_2}_{O}{>}SO_2$ (Syst. No. 2672) (erhalten aus dem Sulton $C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{O}{>}SO_2$ in konz. Schwefelsäure durch Salpeterschwefelsäure) mit Wasser (MARCKWALD, FRAHNE, *B.* **31**, 1860). — Krystalle. Sehr hygroskopisch. — $KC_7H_6O_6NS$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser. — $K_2C_7H_5O_6NS + H_2O$. Gelbbraune Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird bei 130° wasserfrei.

5 (?)-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1])-amid, 4 (?)-Nitro-o-kresol-sulfonsäure-(2[1])-amid, „5 (?)-Nitro-2-oxy-benzylsulfonsäure-amid" $C_7H_8O_5N_2S = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen des Sultons $O_2N\cdot C_6H_3{<}{}^{CH_2}_{O}{>}SO_2$ mit Ammoniak (M., F., *B.* **31**, 1860). — Kryställchen. Schmilzt bei 199° unter lebhafter Gasentwicklung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in Ammoniak unter Bildung eines Ammoniumsalzes, das aber beim Eindunsten der Lösung wieder zerfällt. — $KC_7H_7O_5N_2S$. Orangefarbene Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_7H_7O_5N_2S$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

5 (?)-Nitro-2-methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1])-amid, 4 (?)-Nitro-o-kresol-methyläther-sulfonsäure-(2[1])-amid, „5 (?)-Nitro-2-methoxy-benzylsulfonsäure-amid" $C_8H_{10}O_5N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes des 5 (?)-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1])-amids mit CH_3I in methylalkoholischer Lösung (M., F., *B.* **31**, 1861). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: ca. 100°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther.

2-Oxy-1-methyl-benzol-disulfonsäure-(3.5), o-Kresol-disulfonsäure-(4.6)[1]) $C_7H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von o-Kresol mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 334). Durch Verkochen von diazotierter 2-Amino-1-methyl-benzol-disulfonsäure-(3.5) mit Wasser (HASSE, *A.* **230**, 293). — Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $K_2C_7H_6O_7S_2 + 1^1/_2H_2O$. Braune Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $K_2C_7H_6O_7S_2 + 2H_2O$. Prismen (CL., J.). — $BaC_7H_6O_7S_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar (H.).

CH3, OH, HO3S, SO3H

Äthyläthersäure $C_9H_{12}O_7S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Kochen von diazotierter 2-Amino-1-methyl-benzol-disulfonsäure-(3.5) mit absol. Alkohol (HASSE, *A.* **230**, 293). — $BaC_9H_{10}O_7S_2 + 2^1/_2H_2O$.

2. ***Sulfonsäuren des 3-Oxy-1-methyl-benzols*** $C_7H_8O = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 373).

3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6), m-Kresol-sulfonsäure-(4)[2]) $C_7H_8O_4S$, s. nebenst. Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. m-Kresol mit 1 Tl. konz. Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, ℨ. **1**, 220; *Z.* **1869**, 622; CLAUS, KRAUSS, *B.* **20**, 3089). — Krystallisiert aus kaltem Wasser oder besser aus verd. Schwefelsäure mit $2H_2O$ in Blättchen oder Nadeln, die bei 75° im Krystallwasser schmelzen; scheidet sich aus konz. Schwefelsäure mit $1^1/_2H_2O$ in

CH3, HO3S, OH

[1]) Bezifferung des o-Kresols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.
[2]) Bezifferung des m-Kresols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 373.

Blättern ab, die bei 95—96° schmelzen; die wasserfreie Säure ist krystallinisch und schmilzt bei 118° (CL., K.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Äther und Benzol (CL., K.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (CL., K.). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (CL., K.). Wird von Chromsäuregemisch glatt zu Toluchinon oxydiert (CL., K.). Mit Brom entstehen bromierte Kresole und 2.4-Dibrom-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) (CL., DREHER, *J. pr.* [2] **39**, 367). Liefert beim Erhitzen mit PBr_5 im geschlossenen Rohr auf 120—130° ein Gemisch von Di- und Tribrom-m-kresol (CL., K.). Beim Behandeln mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure werden eine (nicht näher untersuchte) Nitrokresolsulfonsäure und 2.4.6-Trinitro-m-kresol gebildet (NOELTING, SALIS, *B.* **15**, 1862). Wasserdampf spaltet bei 125—130° die Sulfogruppe ab (RASCHIG, D. R. P. 114975; *Frdl.* **6**, 108; *C.* **1900** II, 1141). — $KC_7H_7O_4S + 2^1/_2H_2O$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (E., L.; CL., K.). — $Cu(C_7H_7O_4S)_2 + 3H_2O$. Blaßgrüne Stäbchen oder Säulen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CL., K.). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser (E., L.; CL., K.). — $BaC_7H_6O_4S + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (E., L.).

Chlorid $C_7H_7O_3ClS = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen eines Salzes der 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit der berechneten Menge PCl_5 auf 120—125° (CLAUS, KRAUSS, *B.* **20**, 3091). — Honiggelber Sirup.

2.4-Dibrom-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6), 2.6-Dibrom-m-kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_4Br_2S = HO \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von 26 g Brom in Eisessig in eine Lösung von 20 g des Kaliumsalzes der 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) in 600 g Wasser (CLAUS, DREHER, *J. pr.* [2] **39**, 368). Aus 10 g des sauren Kaliumsalzes der 3-Oxy-1-methyl-benzol-disulfonsäure-(2.6 oder 4.6) (s. u.) mit 6 g Brom in essigsaurer oder wäßr. Lösung (CL., DR.). — Blättchen mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 140°. Leicht löslich in heißem Wasser, kaum in Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert mit Chromsäuregemisch 3.5-Dibrom-toluchinon (Bd. VII, S. 652). — $KC_7H_5O_4Br_2S + H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_7H_5O_4Br_2S)_2 + 4H_2O$. Grüne Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Unlöslich in Alkohol. — $AgC_7H_5O_4Br_2S + H_2O$. Schwer lösliche Nädelchen (aus Wasser). — $Ba(C_7H_5O_4Br_2S)_2 + H_2O$. Nädelchen oder Blättchen (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Co(C_7H_5O_4Br_2S)_2 + 4H_2O$. Blaßrote Nädelchen oder Blättchen.

2.4-Dijod-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6), 2.6-Dijod-m-kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_4I_2S = HO \cdot C_6HI_2(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. des Kaliumsalzes der 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) in etwas verd. Salzsäure oder Schwefelsäure durch 2 At.-Gew. Jod in Form einer Lösung der berechneten Mengen Kaliumjodid und Kaliumjodat (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **39**, 400). — Leicht lösliche Nadeln, die bei 70° unter Zersetzung schmelzen. — Wird von CrO_3 zu 3.5-Dijod-toluchinon (Bd. VII, S. 653) oxydiert. — $KC_7H_5O_4I_2S + H_2O$. Bräunliche Blätter. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_7H_5O_4I_2S)_2$ (bei 110°). Krystallinischer Niederschlag.

4-Nitro-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6), 6-Nitro-m-kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_6NS = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 50 g 4-Nitro-3-oxy-1-methyl-benzol und 200 g konz. Schwefelsäure bei 4—6-stdg. Erhitzen auf 70° (SCHULTZ, *B.* **40**, 4323). Beim Nitrieren von 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) (SCH.). — Nadeln (aus Essigester oder aus Aceton + Chloroform). — $Na_2C_7H_5O_6NS + 3H_2O$. Orangegelbe Prismen (SCH.). Monoklin prismatisch (*Groth, Ch. Kr.* **4**, 413).

3-Oxy-1-methyl-benzol-disulfonsäure-(2.6 oder 4.6), m-Kresol-disulfonsäure-(2.4 oder 4.6) [1] $C_7H_8O_7S_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 1 Tl. m-Kresol und 4—6 Tln. konz. Schwefelsäure bei 120—140° (CLAUS, KRAUSS, *B.* **20**, 3093). — Öl. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther und Benzol (CL., K.). — Mit 1 Mol.-Gew. Brom geht die Hälfte der Säure glatt in 2.4-Dibrom-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) über (CL., DREHER, *J. pr.* [2] **39**, 372). — $KC_7H_7O_7S_2$. Rhomben (CL., D.). — $K_2C_7H_6O_7S_2 + 3H_2O$. Blättchen (CL., K.). — $Ba(C_7H_7O_7S_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (CL., K.).

Dichlorid $C_7H_6O_5Cl_2S_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus einem Salz der 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2.6 oder 4.6) mit der berechneten Menge PCl_5 (CLAUS, KRAUSS, *B.* **20**, 3094). — Dicke honiggelbe Masse.

3. *Sulfonsäuren des 4-Oxy-1-methyl-benzols* $C_7H_8O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 389).

[1] Bezifferung von m-Kresol in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 373.

4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2), p-Kresol-sulfonsäure-(3) [1] $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von diazotierter 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) mit Wasser (JENSSEN, *A.* **172**, 237). — Nadeln (aus Wasser) mit 5 H_2O; verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure; schmilzt wasserfrei bei 187—188°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (J.). — Durch Schmelzen mit Kali entsteht β-Resorcylsäure (Bd. X, S. 377) (ASCHER, *A.* **161**, 11). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (J.).

CH_3 / SO_3H / OH

4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2), p-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(3) $C_8H_{10}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Man behandelt 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfinsäure-(2) in absol.-alkoh. Suspension unter starker Kühlung mit salpetriger Säure und erwärmt die erhaltene Diazoverbindung mit wasserfreiem Methylalkohol (LIMPRICHT, HEFFTER, *A.* **221**, 350, 354). Aus diazotierter 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) beim Kochen mit wasserfreiem Methylalkohol (PARKS, *Am.* **15**, 321). — Tafeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen (P.). — $NaC_8H_9O_4S + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.). — $KC_8H_9O_4S$. Blättchen (aus Alkohol) (L., H.). — $KC_8H_9O_4S + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.). — $Mg(C_8H_9O_4S)_2 + 5H_2O$. Tafeln (aus Alkohol) oder Prismen (aus Wasser) (P.). — $Ca(C_8H_9O_4S)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (P.). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2$. Tafeln (aus Alkohol + Äther) (L., H.). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (P.). — $Zn(C_8H_9O_4S)_2 + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.).

4-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2), p-Kresoläthyläther-sulfonsäure-(3) $C_9H_{12}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Man behandelt 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfinsäure-(2) in absol.-alkoh. Lösung unter starker Kühlung mit salpetriger Säure und erwärmt die erhaltene Diazoverbindung mit absol. Alkohol (LIMPRICHT, HEFFTER, *A.* **221**, 350, 352). Aus diazotierter 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) beim Erwärmen mit absol. Alkohol (REMSEN, PALMER, *Am.* **8**, 245; R., DASHIELL, *Am.* **15**, 105). — Sirup. — $NaC_9H_{11}O_4S$ (D., *Am.* **15**, 129). — $KC_9H_{11}O_4S + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (D.). — $Cu(C_9H_{11}O_4S)_2 + 6H_2O$. Hellgrüne Tafeln (D.). — $Mg(C_9H_{11}O_4S)_2 + 5H_2O$. Tafeln (D.). — $Ca(C_9H_{11}O_4S)_2 + 3H_2O$. Prismen (D.). — $Ba(C_9H_{11}O_4S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol (L., H.). — $Ba(C_9H_{11}O_4S)_2 + 4H_2O$ (D.). Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser (D.). Wird bei 100° wasserfrei; 100 Tle. 94%iger Alkohol lösen bei Siedehitze 5,5 Tle. wasserfreies Salz (R., D.). — $Zn(C_9H_{11}O_4S)_2 + 6H_2O$. Tafeln (D.). — $Pb(C_9H_{11}O_4S)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (D.).

4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2)-chlorid, p-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_8H_9O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) und PCl_5 (PARKS, *Am.* **15**, 328). — Gelblichweißes Öl. Leicht löslich in Äther.

4-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2)-chlorid, p-Kresoläthyläther-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_9H_{11}O_3ClS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) und PCl_5 (DASHIELL, *Am.* **15**, 129; vgl. LIMPRICHT, HEFFTER, *A.* **221**, 353). — Öl.

4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2)-amid, p-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(3)-amid $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit konz. wäßr. Ammoniak (PARKS, *Am.* **15**, 329). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). F: 150° (LIMPRICHT, HEFFTER, *A.* **221**, 355), 151° (P.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (P.).

4-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2)-amid, p-Kresoläthyläther-sulfonsäure-(3)-amid $C_9H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Ammoniak (REMSEN, PALMER, *Am.* **8**, 245). — Nadeln (aus Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 3 Tln. Wasser). F: 136° (LIMPRICHT, HEFFTER, *A.* **221**, 353), 143—144° (R., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser (L., H.).

4-Äthylsulfon-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) $C_9H_{12}O_5S_2 = C_2H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. — $KC_9H_{11}O_5S_2 + H_2O$. Schuppen. *F: 264—266°* (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 756).

4.4'-Dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(3.3') $C_{14}H_{14}O_6S_4 = [HO_3S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S—]_2$. *B.* Man setzt diazotierte 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) mit einer konz. Lösung von Kaliumäthylxanthogenat um und erwärmt die erhaltene Lösung

[1] Bezifferung von p-Kresol in diesem Handbuch s. Bd VI, S. 389.

fast bis zum Sieden (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 754). — $K_2C_{14}H_{12}O_8S_4 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), p-Kresol-sulfonsäure-(2) [1] $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von p-Kresol mit Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **1**, 218; *Z.* **1869**, 619). Beim Kochen von diazotierter 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) mit Wasser (E., L.; v. PECHMANN, *A.* **173**, 203). — Rotbrauner Sirup. Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (v. P.). — Wasserdampf spaltet bei 140—160° p-Kresol ab (RASCHIG, D. R. P. 114975; *Frdl.* **6**, 108; *C.* **1900** II, 1141). Beim Verschmelzen mit Kali erhielt BARTH (*A.* **154**, 364) vorwiegend Protocatechusäure neben einer geringen Menge p-Oxy-benzoesäure; v. P. erhielt bei dieser Reaktion p-Oxy-benzoesäure neben Spuren von Protocatechusäure. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird 3.5-Dinitro-4-oxy-1-methyl-benzol gebildet (ARMSTRONG, FIELD, *B.* **6**, 974; **7**, 1024; v. P.; NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1948). — $KC_7H_7O_4S + 2H_2O$ (E., L.; v. P.). Prismen (aus siedendem Wasser), Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 244°; zersetzt sich bei 247° (ALLEMAN, *Am.* **31**, 34). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2$ (E., L.; v. P.). Tafeln oder Blättchen (aus Wasser). Löslich in 14 Tln. Wasser von 17° (BAUMANN, *H.* **4**, 313). — $BaC_7H_6O_4S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich (E., L.; v. P.). — $Pb(C_7H_7O_4S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (v. P.). — $Pb(C_7H_7O_4S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, etwas weniger löslich in Alkohol (v. P.).

CH_3 / SO_3H / OH

4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), p-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(2) $C_8H_{10}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. Methyl-p-kresyläther (Bd. VI, S. 392) mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (ALLEMAN, *Am.* **31**, 27). Aus 4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfinsäure-(3) (S. 19) und alkal. $KMnO_4$-Lösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1155; SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 758). Beim Kochen von diazotierter 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) mit Methylalkohol unter 450 mm Überdruck (METCALF, *Am.* **15**, 310). — Prismen (aus Alkohol). F: 105—108°; äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol und heißem Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (A.). — Liefert beim Schmelzen mit der dreifachen Menge KOH bei 180° bis 200° 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (A.). — $NaC_8H_9O_4S + {}^1/_2H_2O$. Nadeln oder Prismen. Unlöslich in Alkohol (A.). — $KC_8H_9O_4S + 2H_2O$. Nadeln oder Schuppen (aus 50%/igem Alkohol). Unlöslich in heißem Alkohol (A.). — $Mg(C_8H_9O_4S)_2 + 8H_2O$. Prismen. Verliert an der Luft Krystallwasser (A.). — $Ca(C_8H_9O_4S)_2 + 12H_2O$. Prismen (A.). — $Ca(C_8H_9O_4S)_2 + 4^1/_2C_2H_6O$. Krystalle (aus Alkohol) (A.). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2$ (bei 100°). Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser, mäßig in siedendem Alkohol, kaum in kaltem Alkohol oder Äther (M.). — $Zn(C_8H_9O_4S)_2 + 6^1/_2H_2O$. An der Luft verwitternde Prismen (A.). — $Pb(C_8H_9O_4S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (M.; A.).

4-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), p-Kresoläthyläther-sulfonsäure-(2) $C_9H_{12}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von diazotierter 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) mit 98%/igem Äthylalkohol unter 195—400 mm Überdruck (METCALF, *Am.* **15**, 305).

4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3)-chlorid, p-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_8H_9O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) und PCl_5 (METCALF, *Am.* **15**, 311; ALLEMAN, *Am.* **31**, 36). — Tafeln (aus Benzol), Prismen (aus Äther), Platten (aus Benzol oder Aceton). F: 83—84° (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 758), 83,5—84° (A.), 84° (M.). Leicht löslich in Äther und Aceton, sehr schwer in kaltem Benzol (M.).

4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3)-amid, p-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(2)-amid $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3)-chlorid und wäßr. Ammoniak (ALLEMAN, *Am.* **31**, 36; SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 758). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181° (METCALF, *Am.* **15**, 314; A.), 182° (S., LE R.). 1 l Wasser löst bei 10° 0,8 g, bei Siedehitze 6 g (M.); leicht löslich in heißem Alkohol (A.). — Läßt sich durch $KMnO_4$ zu 4-Methoxy-benzoesäure-sulfamid-(3) (Syst. No. 1588) oxydieren (M.; A.).

4-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3)-amid, p-Kresoläthyläther-sulfonsäure-(2)-amid $C_9H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Man stellt aus dem Natriumsalz der 4-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) mit PCl_5 das Chlorid dar und behandelt dieses mit wäßr. Ammoniak (METCALF, *Am.* **15**, 306). — Nadeln (aus Wasser). F: 138—139°. Mäßig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Aceton.

[1]) Bezifferung von p-Kresol in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

4-Propyloxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3)-amid, p-Kresolpropyläther-sulfonsäure-(2)-amid $C_{10}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Man kocht diazotierte 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) mit Propylalkohol bei 200—220 mm Überdruck, neutralisiert die erhaltene Lösung mit Soda, verdampft zur Trockne, versetzt den Rückstand mit der gleichen Menge PCl_5 und behandelt das so erhaltene Chlorid mit konz. Ammoniaklösung (METCALF, *Am.* **15**, 317). — Nadeln (aus Wasser). F: 126,5—128°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in siedendem Wasser.

x-Jod-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), x-Jod-p-kresol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_4IS = HO\cdot C_6H_2I(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Chlorjodsalzsäure [erhalten durch Einleiten von NO_2 in ein Gemisch von 1 Tl. Jod und 4 Tle. Salzsäure (D: 1,24), bis alles Jod gelöst ist] auf 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (TROMMSDORFF, D. R. P. 45226; *Frdl.* **2**, 511). — Saures Kaliumsalz. Prismen (aus Wasser).

6-Nitro-4-äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), 5-Nitro-p-kresoläthyläther-sulfonsäure-(2) $C_9H_{11}O_6NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von diazotierter 6-Nitro-4-amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) mit Natriumäthylat (FOTH, *A.* **230**, 306). — Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_9H_{10}O_6NS)_2 + 4H_2O$. Hellgelbe Blättchen.

4-Äthylmercapto-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) $C_9H_{12}O_3S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) durch Umsetzung mit Kaliumxanthogenat und Zersetzung des entstandenen Xanthogensäureesters durch Behandlung mit alkoh. Kalilauge (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 751, 752). — Kaliumsalz. Wasserfreie Tafeln.

Chlorid $C_9H_{11}O_2ClS_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. Citronengelbe Tafeln. F: 67°; leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther (W., B., *Soc.* **73**, 753).

4-Äthylsulfon-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) $C_9H_{12}O_5S_2 = C_2H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation der 4-Äthylmercapto-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) mit $KMnO_4$ (W., B., *Soc.* **73**, 753). — $KC_9H_{11}O_5S_2 + H_2O$. Schuppen. F: 274—275°. — $Ba(C_9H_{11}O_5S_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Chlorid $C_9H_{11}O_4ClS_2 = C_2H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. Tafeln (aus Benzol). F: 117° (W., B., *Soc.* **73**, 753).

6-Nitro-4-sulfhydryl-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), 6-Nitro-4-mercapto-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), 5-Nitro-[thio-p-kresol]-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_5NS_2 = HS\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen des Kaliumsalzes des Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[5-nitro-2-sulfo-4-methyl-phenylesters] mit Kalilauge (FICHTER, FRÖHLICH, JALON, *B.* **40**, 4421). — $K_2C_7H_5O_5NS_2 + 2H_2O$. Dunkelrote Prismen; verliert bei 100—110° das Krystallwasser und wird dabei heller. Gibt mit Bleiacetat einen hellgelben Niederschlag. Oxydiert sich, namentlich in wäßr. Lösung, an der Luft zu dem Dikaliumsalz der 5.5'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(2.2').

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[5-nitro-2-sulfo-4-methyl-phenylester], Äthylxanthogensäure-[5-nitro-2-sulfo-4-methyl-phenyl]-ester, {5-Nitro-[thio-p-kresol]-sulfonsäure-(2)}-S-[monothiocarbonsäure-O-äthylester] $C_{10}H_{11}O_6NS_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen von Kaliumäthylxanthogenat mit diazotierter 6-Nitro-4-amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) in wenig Wasser (FI., FR., J., *B.* **40**, 4421). — $KC_{10}H_{10}O_6NS_3 + 1^1/_2H_2O$. Hellbraune Prismen; leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Durch Erwärmen mit Kalilauge entsteht das Dikaliumsalz der 6-Nitro-4-sulfhydryl-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3).

5.5'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_{12}O_{10}N_2S_4 = [HO_3S\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot S—]_2$. *B.* Beim Durchleiten eines Luftstroms durch die konz. Lösung des Dikaliumsalzes der 6-Nitro-4-sulfhydryl-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (FI., FR., J., *B.* **40**, 4421). — $K_2C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_4 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln von bitterem Geschmack (aus verd. Alkohol). Verliert an der Luft allmählich den Glanz. Das Krystallwasser entweicht bei 120°. Unlöslich in Alkohol. Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ 5.5'-Diamino-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 1926).

Dichlorid $C_{14}H_{10}O_8N_2Cl_2S_4 = [ClO_2S\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot S—]_2$. *B.* Durch Erwärmen des Dikaliumsalzes der 5.5'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(2.2') mit PCl_5 (FI., FR., J., *B.* **40**, 4422). — Schwach bräunliche Säulen (aus Toluol). F: 208°. Die Krystalle verlieren an der feuchten Luft den Glanz, sind aber gegen Wasser und Alkohol ziemlich beständig. — Liefert bei der Reduktion mit Sn + HCl 6-Amino-3.4-disulfhydryl-1-methyl-benzol (Syst. No. 1869).

4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]), p-Kresol-sulfonsäure-(4[1]), „4-Oxy-benzylsulfonsäure" $C_7H_8O_4S = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Verkochen von diazotierter 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]) mit Wasser (MOHR, *A.* **221**, 221). — Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet. — $KC_7H_7O_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

4-Äthoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]), p-Kresoläthyläther-sulfonsäure-(4[1]), „4-Äthoxy-benzylsulfonsäure" $C_9H_{12}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Bei längerem Kochen von diazotierter 4-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]) mit absol. Alkohol unter Druck (MOHR, *A.* **221**, 222). — Sirup. — $Ba(C_9H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$. Warzen.

4-Oxy-1-methyl-benzol-disulfonsäure-(3.5), p-Kresol-disulfonsäure-(2.6)[1] $C_7H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) mit rauchender Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Ж.* **1**, 219; *Z.* **1869**, 620). Beim Erwärmen von p-Toluoldiazoniumsulfat (Syst. No. 2193a) mit konz. Schwefelsäure (GRIESS, *Soc.* **20**, 87). Beim Verkochen von diazotierter 4-Amino-1-methyl-benzol-disulfonsäure-(3.5) mit Wasser (RICHTER, *A.* **230**, 322, vgl. WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 732). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (RI.). Gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv blaue Färbung (RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2066). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure 2.6-Dinitro-p-kresol (Bd. VI, S. 414) (NOELTING, KOHN, *B.* 17, 358). — $K_2C_7H_6O_7S_2 + \frac{1}{2}(?)H_2O$. Gelbliche Tafeln (RI.). — $K_2C_7H_6O_7S_2 + 3H_2O$. An der Luft verwitternde Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (E., L.). — $BaC_7H_6O_7S_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (E., L.). — $BaC_7H_6O_7S_2 + 4H_2O$. Nadeln. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (RI.). — $PbC_7H_6O_7S_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (RI.). — $Fe(C_7H_7O_7S_2)_3$. Gelbe Krystalle. Löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe, die auf Alkalizusatz verschwindet (RA.).

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, HO_3S und SO_3H seitlich, OH unten)

4. ***Derivate von Sulfonsäuren von eso-Oxy-methylbenzolen*** $C_7H_8O = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ ***mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppe.***

4-Brom-eso-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2), Bromkresolsulfonsäure $C_7H_7O_4BrS = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Man reduziert die 4-Brom-3 oder 5 oder 6-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 93) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff zur entsprechenden Aminoverbindung, führt diese in die Diazoverbindung über und kocht letztere mit Wasser (SCHÄFER, *A.* **174**, 364, 365). — Sirup. — $Ba(C_7H_6O_4BrS)_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

4-Brom-eso-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), Bromkresolsulfonsäure $C_7H_7O_4BrS = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Man reduziert 4-Brom-2 oder 5 oder 6-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 97) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff zur entsprechenden Aminoverbindung, führt diese in die Diazoverbindung über und kocht letztere mit Wasser (SCHÄFER, *A.* **174**, 363). — $Ba(C_7H_6O_4BrS)_2 + H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

6-Brom-eso-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), Bromkresolsulfonsäure $C_7H_7O_4BrS = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Man reduziert 6-Brom-2 oder 4 oder 5-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 97) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff zur entsprechenden Aminoverbindung, führt diese in die Diazoverbindung über und kocht letztere mit Wasser (SCHÄFER, *A.* **174**, 361). — $Ba(C_7H_6O_4BrS)_2 + 3H_2O$. Spießige Krystalle. — $Ba(C_7H_6O_4BrS)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_7H_6O_4BrS)_2 + 2H_2O$. Vierseitige Säulen.

5. ***Sulfonsäuren des 1[1]-Oxy-1-methyl-benzols*** $C_7H_8O = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 428).

1[1]-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2), Benzylalkohol-sulfonsäure-(2) $C_7H_8O_4S = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man reduziert das bei 79° schmelzende o-Sulfobenzoesäure-dichlorid (Syst. No. 1585) in Äther mit Zinkstaub und Salzsäure und kocht das dabei erhaltene Sulton $C_6H_4<{CH_2 \atop SO_2}>O$ (Syst. No. 2672) längere Zeit mit Wasser oder erhitzt es mit kohlensauren Alkalien oder Ätzalkalien (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1667). —

[1]) Bezifferung von p-Kresol in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

Sirup. — Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu o-Sulfo-benzoesäure oxydiert (L., St.). Gibt beim Erhitzen mit KOH und Wasser auf 220—240° Benzoesäure (Graebe, Kraft, *B.* **39**, 2510). — $KC_7H_7O_4S$. Tafeln (L., St.). — $Cu(C_7H_7O_4S)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Nädelchen (L., St.). — $AgC_7H_7O_4S$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (L., St.). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + H_2O$. Nadeln (L., St.).

4-Nitro-1¹-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3), 4-Nitro-benzylalkohol-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_7H_7O_6NS = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylalkohol und konz. Schwefelsäure (Hantzsch, *B.* **31**, 184). Bei der Spaltung des 4-Nitro-1¹-nitramino-1-methyl-benzols (Syst. No. 2219) und seiner Äther durch konz. Schwefelsäure (H.). — Zerfällt in wäßr. Lösung in Schwefelsäure und 4-Nitro-benzylalkohol. — $Ba(C_7H_6O_6NS)_2 + 5H_2O$. Hellgelbe Krystalle.

3. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$.

1. ***Sulfonsäure des 2-Oxy-1-äthyl-benzols*** $C_8H_{10}O = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ (Bd. VI, S. 470).

2-Oxy-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(5), 2-Äthyl-phenol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Äthyl-phenol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Suida, Plohn, *M.* **1**, 179; Sempotowski, *B.* **22**, 2673). — Sehr zerfließliche, mikroskopische Nadeln; wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (Su., P.). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2$. Blättchen (Su., P.; Se.).

C_2H_5 / OH / HO_3S

2. ***Sulfonsäure des 3-Oxy-1-äthyl-benzols*** $C_8H_{10}O = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ (Bd. VI, S. 471).

3-Oxy-1-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure, 3-Äthyl-phenol-eso-sulfonsäure $C_8H_{10}O_4S = HO \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot SO_3H$. *B.* Aus m-Äthyl-phenol und konz. Schwefelsäure in der Wärme (Sempotowski, *B.* **22**, 2674). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2$. Warzen. Ziemlich löslich in Wasser.

3. ***Sulfonsäure des 4-Oxy-1-äthyl-benzols*** $C_8H_{10}O = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ (Bd. VI, S. 472).

4-Oxy-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Äthyl-phenol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{10}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Äthyl-phenol und konz. Schwefelsäure (Fittig, Kiesow, *A.* **156**, 254; Sempotowski, *B.* **22**, 2665). — Sirup. — Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ kornblumenblau gefärbt; liefert beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure (S.). — $KC_8H_9O_4S$ (S.). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2$. Sechsseitige Tafeln oder Prismen (S.). Löslich in 21,5 Tln. Wasser von 17° (Baumann, *H.* **4**, 313). Gibt mit Barytwasser ein unlösliches basisches Salz (S.).

C_2H_5 / SO_3H / OH

4. ***Sulfonsäure des 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Bd. VI, S. 480).

4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol-eso-sulfonsäure, [asymm.-o-Xylenol]-eso-sulfonsäure $C_8H_{10}O_4S = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Asymm. o-Xylenol gibt mit Schwefelsäure nur eine Sulfonsäure (Jacobsen, *B.* **11**, 28). — $NaC_8H_9O_4S$. Flache Prismen. — $Ba(C_8H_9O_4S)_2$. Warzen, aus mikroskopischen rhombischen Blättchen bestehend. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

5. ***Sulfonsäuren des 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Bd. VI, S. 486).

4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(2), [asymm.-m-Xylenol]-sulfonsäure-(3)[1], „**β-[(asymm.-m-Xylenol)-sulfonsäure]**" $C_8H_{10}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. u. bei der 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(5). — Das Kaliumsalz gibt beim Schmelzen mit Kali 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 227) (Jacobsen, *A.* **195**, 283). — $NaC_8H_9O_4S + 4H_2O$. Blätter (J., *B.* **11**, 25). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2$. Nadeln (J., *B.* **11**, 25).

CH_3 / SO_3H / CH_3 / OH

4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(5), [asymm.-m-Xylenol]-sulfonsäure-(6)[1], „**α-[(asymm.-m-Xylenol)-sulfonsäure]**" $C_8H_{10}O_4S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Junghahn, *B.* **35**, 3762. — *B.* Aus asymm. m-Xylenol und konz. Schwefelsäure, neben der β-Säure; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze (Jacobsen, *B.* **11**, 25). Durch Erhitzen der 4-Diazo-1.3-dimethyl-

CH_3 / HO_3S / CH_3 / OH

[1]) Bezifferung von asymm. m-Xylenol in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 486.

benzol-sulfonsäure-(5) mit Wasser auf 70—80° (JU., *B.* **35**, 3760). — Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol; gibt in verd. wäßr. Lösung, auch in Form ihrer Salze, mit $FeCl_3$ eine marineblaue Färbung, die auf Zusatz von Alkohol in ein schmutziges Grünblau umschlägt; Mineralsäuren oder Alkalien entfärben (JU.). — $NaC_8H_9O_4S$. Tafeln (JA.). — $NaC_8H_9O_4S + H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (JU.). — $KC_8H_9O_4S$ (JA.; JU.). Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser (JU.). — $Ba(C_8H_9O_4S)_2 + 2H_2O$. Gelbliche quadratische Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser (JU.).

4-Äthoxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(5), [asymm.-m-Xylenoläthyläther]-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_{14}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Diazo-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(5) mit absol. Alkohol auf 120—125° (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3762). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_{10}H_{13}O_4S$. Nadeln (aus heißem Wasser). Unlöslich in Alkohol und Äther.

4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), [asymm.-m-Xylenol]-sulfonsäure-(5)[1] $C_8H_{10}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln der 4-Amino-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1923) mit salpetriger Säure und Verkochen der erhaltenen Diazoverbindung (SARTIG, *A.* **230**, 336). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. — $KC_8H_9O_4S$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_9O_4S)_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb(C_8H_9O_4S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), HO_3S (links), CH_3 (rechts), OH (unten)]

4-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), [asymm.-m-Xylenolmethyläther]-sulfonsäure-(5) $C_9H_{12}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Zersetzung von 4-Diazo-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit Methylalkohol (SHOBER, KIEFER, *Am.* **19**, 386). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $KC_9H_{11}O_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in verd. Alkohol, schwer in starkem Alkohol. — $Cu(C_9H_{11}O_4S)_2 + 4H_2O$. Apfelgrüne Nadeln. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $Ba(C_9H_{11}O_4S)_2 + 4H_2O$. Gelbe Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in 80%igem Alkohol. — Zinksalz. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4-Äthoxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), [asymm.-m-Xylenoläthyläther]-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{14}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen der 4-Diazo-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit absol. Alkohol unter Druck (SARTIG, *A.* **230**, 337; MOODY, *Chem. N.* **65**, 60). — Tafeln. Leicht löslich in Alkohol (SA.). — Natriumsalz. Nadeln. Verwittert an der Luft (M.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (SA.).

4-Propyloxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), [asymm.-m-Xylenolpropyläther]-sulfonsäure-(5) $C_{11}H_{16}O_4S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Zersetzung von 4-Diazo-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit Propylalkohol bei 850—900 mm Hg-Überdruck (SHOBER, KIEFER, *Am.* **19**, 389). — Tafeln oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_{11}H_{15}O_4S + H_2O$. Gelbe Nadeln oder quadratische Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{11}H_{15}O_4S)_2 + 3H_2O$. Nadeln oder Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn(C_{11}H_{15}O_4S)_2 + 5H_2O$. Hellgelbe Blättchen oder Säulen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

4-Äthoxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6)-chlorid, [asymm.-m-Xylenoläthyläther]-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_{10}H_{13}O_3ClS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Ligroin). F: 56° (MOODY, *Chem. N.* **65**, 60).

4-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6)-amid, [asymm.-m-Xylenolmethyläther]-sulfonsäure-(5)-amid $C_9H_{13}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 190°; sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol (SHOBER, KIEFER, *Am.* **19**, 387). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Sulfamid-methoxy-toluylsäure (Syst. No. 1588) und eine stickstofffreie Verbindung (F: 270—275°) (SH., K.).

4-Äthoxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6)-amid, [asymm.-m-Xylenoläthyläther]-sulfonsäure-(5)-amid $C_{10}H_{15}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170° (MOODY, *Chem. N.* **65**, 60).

4-Propyloxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6)-amid, [asymm.-m-Xylenolpropyläther]-sulfonsäure-(5)-amid $C_{11}H_{17}O_3NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 146°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SHOBER, KIEFER, *Am.* **19**, 390).

[1] Bezifferung von asymm. m-Xylenol in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 486.

2 oder 5-Nitro-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), 3 oder 6-Nitro-[asymm.-m-xylenol]-sulfonsäure-(5) $C_8H_9O_6NS = HO \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Man diazotiert die entsprechende Nitroaminodimethylbenzolsulfonsäure (Syst. No. 1923) und verkocht die Diazoverbindung (SARTIG, *A.* **230**, 340). — Nadeln. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_8H_8O_6NS)_2 + 3H_2O$. Braungelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_8H_8O_6NS)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt.

2 oder 5-Nitro-4-äthoxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), 3 oder 6-Nitro-[asymm.-m-xylenoläthyläther]-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{13}O_6NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Man trägt 1 Mol.-Gew. der entsprechenden Nitrodiazodimethylbenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) in die absol.-alkoh. Lösung von 1 At.-Gew. Natrium ein (SARTIG, *A.* **230**, 342). — $KC_{10}H_{12}O_6NS + H_2O$. Hellgelbe rhombische Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{12}O_6NS)_2 + \frac{1}{2}(?)H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

6. ***Sulfonsäure des 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Bd. VI, S. 492).

4.6-Dinitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(2), 2.6-Dinitro-[symm.-m-xylenol]-sulfonsäure-(4) oder 2.6-Dinitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4), 4.6-Dinitro-[symm.-m-xylenol]-sulfonsäure-(2)[1] $C_8H_8O_8N_2S$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Entsteht als Nebenprodukt beim Nitrieren von symm. m-Xylenol in schwefelsaurer Lösung (KNECHT, HIBBERT, *B.* **37**, 3478). — $KC_8H_7O_8N_2S$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol).

[Formeln: Benzolring mit CH_3 (oben), O_2N, SO_3H, HO, CH_3, NO_2 (unten) oder Benzolring mit CH_3 (oben), O_2N, NO_2, HO, CH_3, SO_3H (unten)]

7. ***Sulfonsäure des 2-Oxy-1.4-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Bd. VI, S. 494).

2-Oxy-1.4-dimethyl-benzol-eso-sulfonsäure, p-Xylenol-eso-sulfonsäure $C_8H_{10}O_4S = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von p-Xylenol in mäßig erwärmter Schwefelsäure entsteht nur eine Sulfonsäure (JACOBSEN, *B.* **11**, 27). — $NaC_8H_9O_4S + 5H_2O$. — $Ba(C_8H_9O_4S)_2$. Nadeln.

4. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_9H_{12}O$.

1. ***Sulfonsäure des 3-Oxy-1-propyl-benzols*** $C_9H_{12}O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 499).

3-Äthoxy-1-propyl-benzol-eso-sulfonsäure $C_{11}H_{16}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Äthoxy-1-propyl-benzol und konz. Schwefelsäure (KLAGES, *B.* **37**, 3990).

Amid $C_{11}H_{17}O_3NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84° (K., *B.* **37**, 3990).

2. ***Sulfonsäure des 4-Oxy-1-propyl-benzols*** $C_9H_{12}O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 500).

4-Methoxy-1-propyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_{10}H_{14}O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 4-Propyl-anisol (KLAGES, *B.* **32**, 1438). — Nadeln mit 1 H_2O; F: 95—96° (K.). Aus konz. Schwefelsäure scheidet sich die wasserfreie Verbindung in derberen Nadeln ab, die bei 120—122° schmelzen (K.). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol; in der Wärme löslich in Benzol, Toluol und Chloroform, unlöslich in Petroläther (HENRARD, *C.* **1907 I**, 343). — $Ba(C_{10}H_{13}O_4S)_2$. Warzenförmige Krystalle (aus wenig Wasser) (K.).

4-Äthoxy-1-propyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_{11}H_{16}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Lösen des 4-Propyl-phenetols in konz. Schwefelsäure (KLAGES, *B.* **37**, 3991). — Nadeln (aus Benzol). F: 66—68°. Leicht löslich in Benzol. — $Ba(C_{11}H_{15}O_4S)_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

4-Methoxy-1-propyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3)-chlorid $C_{10}H_{13}O_3ClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_2Cl$. Öl von schwachem Geruch (KLAGES, *B.* **32**, 1439).

4-Methoxy-1-propyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3)-amid $C_{10}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133° (K., *B.* **32**, 1439).

4-Äthoxy-1-propyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3)-amid $C_{11}H_{17}O_3NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 97—98° (K., *B.* **37**, 3991).

[1] Bezifferung von symm. m-Xylenol in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 492.

3. ***Sulfonsäuren des 1¹-Oxy-1-isopropyl-benzols*** $C_9H_{12}O = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 506).

1¹-Oxy-1-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2)-methylamid, [Dimethyl-phenyl-carbinol]-o-sulfonsäure-methylamid $C_{10}H_{15}O_3NS = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Man läßt N-Methyl-saccharin (Syst. No. 4277) mit Methylmagnesiumbromid reagieren und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verd. Schwefelsäure (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3264). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (v. W.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 596). F: 105—106°.

1¹-Oxy-1-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2)-äthylamid, [Dimethyl-phenyl-carbinol]-o-sulfonsäure-äthylamid $C_{11}H_{17}O_3NS = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt N-Äthyl-saccharin mit Methylmagnesiumbromid reagieren und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verd. Schwefelsäure (S., v. W., L., *B.* **37**, 3255). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (v. W.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 597). F: 109—110°. Aus 3 Tln. Alkohol + 1 Tl. Wasser werden bisweilen Krystalle mit $^1/_2 H_2O$ erhalten. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° entsteht das Sulton $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2672).

1¹-Oxy-1-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4), [Dimethyl-phenyl-carbinol]-p-sulfonsäure $C_9H_{12}O_4S = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (R. MEYER, BAUR, *A.* **219**, 301). — Die freie Säure krystallisiert schwer. — Das Barium- und Bleisalz gehen bei 110—140° unter Wasserverlust in Salze der 1-Isopropenyl-benzol-sulfonsäure-(4) über. Das Kaliumsalz gibt mit PCl_5 ein Chlorid, aus dem durch NH_3 das 1-Isopropenyl-benzol-sulfamid-(4) entsteht. — $KC_9H_{11}O_4S$ (bei 140°). Undeutliche Krystalle. Erheblich löslich in absol. Alkohol. — $Ba(C_9H_{11}O_4S)_2$. Undeutlich blättrig-krystallinisch. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb(C_9H_{11}O_4S)_2$.

4. ***Sulfonsäure des 5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzols*** $C_9H_{12}O = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (Bd. VI, S. 509).

[5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol]-sulfonsäure (?), Pseudocumenolsulfonsäure (?) $C_9H_{12}O_4S = HO\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot SO_3H$ (?). *B.* Eine als Pseudocumenolsulfonsäure aufgefaßte Säure entsteht aus Pseudocumenol und Schwefelsäure (REUTER, *B.* **11**, 30) oder aus Oxy-isodurylsäure (Bd. X, S. 275) und konz. Schwefelsäure (KROHN, *B.* **21**, 886). — Die freie Säure krystallisiert. Sie ist bei Gegenwart freier Schwefelsäure beständig; die schwefelsäurefreie Säure zersetzt sich an feuchter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur in Pseudocumenol und Schwefelsäure. — Das Bariumsalz zersetzt sich bei 100°.

5. ***Sulfonsäure des 2-Oxy-1.3.5-trimethyl-benzols*** $C_9H_{12}O = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (Bd. VI, S. 518).

2-Oxy-1.3.5-trimethyl-benzol-sulfonsäure-(4), Mesitol-sulfonsäure-(3)[1] $C_9H_{12}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Mesitol und Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* **195**, 270). — Nadeln. — Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht 2-Oxy-mesitylensäure (Bd. X, S. 265). Die Salze werden durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. — Das Bariumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

(Formel: CH_3 oben; OH, CH_3 rechts; CH_3 links; SO_3H unten)

5. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. ***Sulfonsäure des 4-Oxy-1-tert.-butyl-benzols*** $C_{10}H_{14}O = HO\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_3$ (Bd. VI, S. 524).

4-Oxy-1-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(3), 4-tert.-Butyl-phenol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Auflösen von 4-tert.-Butyl-phenol in kalter rauchender Schwefelsäure (LIEBMANN, *B.* **15**, 151, 1990). — $Ba(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 2H_2O$. Krystalle (L., *B.* **15**, 151).

(Formel: $C(CH_3)_3$ oben; SO_3H rechts; OH unten)

5-Brom-4-oxy-1-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(3), 6-Brom-4-tert.-butyl-phenol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{13}O_4BrS = C(CH_3)_3\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der 4-tert.-Butyl-phenol-sulfonsäure-(2) und Brom in wäßr. Lösung (LEWIS, *Soc.* **83**, 330). — $KC_{10}H_{12}O_4BrS$. Nadeln (aus Wasser). Bei weiterer Einw. von Brom entsteht 3.5-Dibrom-4-oxy-1-tert.-butyl-benzol (Bd. VI, S. 525).

[1]) Bezifferung von Mesitol in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 518.

2. ***Sulfonsäuren des 2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols*** $C_{10}H_{14}O$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ (Bd. VI, S. 527).

2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(5), Carvacrol-sulfonsäure-(4)[1] $C_{10}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen gleicher Teile Carvacrol und konz. Schwefelsäure (JAHNS, *Ar.* **215**, 6; CLAUS, FAHRION, *J. pr.* [2] **39**, 356; vgl. PATERNÒ, *G.* **5**, 21; CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **15**, 410). Aus gleichen Teilen Carvon (Bd. VII, S. 153) und konz. Schwefelsäure (CL., F., *J. pr.* [2] **39**, 356). — Monokline Tafeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 65—69°; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (CL., F.). — Liefert bei der Destillation mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Thymochinon (Bd. VII, S. 662) (J.), ebenso bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch (CL., F.). — $NaC_{10}H_{13}O_4S + H_2O$. Nadeln (CL., F.). — $KC_{10}H_{13}O_4S + H_2O$. Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J.; CL., F.). — $AgC_{10}H_{13}O_4S + 2H_2O$. Nadeln. Verliert bei 60—70° $1H_2O$; zersetzt sich bei 70—80° (J.). — $Mg(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 12H_2O$. Flache vierseitige Säulen. Leicht löslich in Wasser; verliert bei 70° $6H_2O$; bei 90° tritt bereits Zersetzung ein (J.). — $Ca(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 5H_2O$. Nadeln (CL., F.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 5H_2O$. Vierseitige Säulen oder Nadeln. Löslich in 7—8 Tln. kaltem Wasser; verliert bei 80—90° $4H_2O$; oberhalb 90° tritt Zersetzung ein (J.). — $Pb(C_{10}H_{13}O_4S)_2$. Nadeln (CL., F.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, OH, HO_3S, $CH(CH_3)_2$]

3-Brom-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(5), 6-Brom-carvacrol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{13}O_4BrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6HBr(CH_3)(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Bromieren der 2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(5) (KEHRMANN, *B.* **22**, 3268). — Die Lösung in verd. Schwefelsäure gibt mit verd. Chromsäurelösung 6-Brom-thymochinon (Bd. VII, S. 667).

2-Äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), Carvacroläthyläther-sulfonsäure-(3)[1] $C_{12}H_{18}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt die entsprechende Aminomethylisopropylbenzolsulfonsäure (Syst. No. 1923) mit salpetriger Säure und die entstandene Diazoverbindung mit Alkohol (ERRERA, *G.* **21 I**, 69). — $Ba(C_{12}H_{17}O_4S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

[Formel: Benzolring mit CH_3, HO_3S, $O\cdot C_2H_5$, $CH(CH_3)_2$]

α-**[2-Methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure]**, *α*-**Carvacrolmethyläthersulfonsäure** $C_{11}H_{16}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Man sulfuriert Carvacrolmethyläther mit der doppelten Menge Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur; es entstehen zwei Sulfonsäuren, die man in Form ihrer Bariumsalze trennt; das Salz der *α*-Säure ist das schwerer lösliche (PATERNÒ, *G.* **5**, 20). — $Ba(C_{11}H_{15}O_4S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Prismen.

β-**[2-Methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure]**, *β*-**Carvacrolmethyläthersulfonsäure** $C_{11}H_{16}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* s. bei der *α*-Säure. — $Ba(C_{11}H_{15}O_4S)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (PATERNÒ, *G.* **5**, 21).

3. ***Sulfonsäuren des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols*** $C_{10}H_{14}O$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ (Bd. VI, S. 532).

3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2), Thymol-sulfonsäure-(2)[2], „*β*-Thymolsulfonsäure" $C_{10}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einw. von Schwefelsäure auf Thymol (bei —5°) (CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] **43**, 345). Sättigt man die Säure mit Baryt, so krystallisiert zunächst das Bariumsalz der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6); die Mutterlauge verwandelt man in Kaliumsalze und erhält nun zuerst das charakteristische, schwer lösliche Kaliumsalz der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Ж.* **1**, 18; *Z.* **1869**, 46; *J.* **1869**, 466). — Zerfließliche Blättchen. — Geht durch Erwärmen mit Schwefelsäure in die 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) über. — $KC_{10}H_{13}O_4S + H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem (E., L.; CL., KR.). Färbt sich mit Eisenchlorid violettblau (E., L.). — $AgC_{10}H_{13}O_4S + 2H_2O$. Nadeln (CL., KR.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (CL., KR.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, SO_3H, OH, $CH(CH_3)_2$]

6-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Brom-thymol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{13}O_4BrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6HBr(CH_3)(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2) mit 1 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Eisessig (CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] **43**, 351). — $KC_{10}H_{12}O_4BrS$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_{12}O_4BrS)_2$. Blättchen.

[1]) Bezifferung von Carvacrol in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 527.
[2]) Bezifferung von Thymol in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 532.

3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), Thymolsulfonsäure-(4)[1], **„α-Thymolsulfonsäure"** $C_{10}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Thymol und H_2SO_4 bei ca. 50° (neben anderen Verbindungen) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 1, 18; *Z.* **1869**, 45; *J.* **1869**, 468; vgl. LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 150; *J.* **1856**, 617; CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] **43**, 344; STEBBINS, *Am. Soc.* 21, 276). Aus Thymol und Chlorsulfonsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 1, 17; *Z.* **1869**, 44; *J.* **1869**, 468; vgl. MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 172). — Tafeln mit 1 H_2O; F: 91—92°; sehr leicht löslich in Wasser (STEBBINS, *Am. Soc.* **3**, 111). Die Salze dieser Säure werden durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt (E., L., *J.* **1869**, 470). — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Thymochinon (Bd. VII, S. 662) (E., L., Ж. 3, 189; *Z.* **1871**. 261). Erwärmt man 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit Salpetersäure, so entsteht je nach den Bedingungen 6-Nitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. VI, S. 542) (LIEBERMANN, *B.* **10**, 612) oder 2.6-Dinitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. VI, S. 543) (SCHWARZ, *M.* **19**, 146; vgl. MAZZARA, *G.* **20**, 141). — $NH_4C_{10}H_{13}O_4S + 2H_2O$. Tafeln. F: 172—172,5° (STEBBINS, *Am. Soc.* **3**, 106). — $NH_4C_{10}H_{13}O_4S + 2HF$. Krystalle, die rasch verwittern; leicht löslich in Wasser (WEINLAND, STILLE, *A.* **328**, 140, 143). — $LiC_{10}H_{13}O_4S + HF$. Vierseitige Platten (W., STI.). — $NaC_{10}H_{13}O_4S + 2^1/_2H_2O$. Tafeln. F: 166—167°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (STE., *Am. Soc.* **3**, 110). — $NaC_{10}H_{13}O_4S + HF$. Krystalle, die an trockner Luft verwittern; leicht löslich in Wasser (W., STI.). — $KC_{10}H_{13}O_4S + 2^1/_2H_2O$. Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem 90%igem Alkohol (E., L., *J.* **1869**, 469). — $KC_{10}H_{13}O_4S + 2HF$. Vierseitige Platten, die an der Luft bald trübe werden (W., STI.). — $RbC_{10}H_{13}O_4S + 2HF$. Krystalle, isomorph mit denen des Kaliumsalzes, aber kleiner als diese (W., STI.). — $CsC_{10}H_{13}O_4S + 2HF$. Krystalle, isomorph mit denen des Kalium- und Rubidiumsalzes; verwittert schnell an der Luft (W., STI.). — $Ca(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 2H_2O$. Tafeln. F: 156—157°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (STE., *Am. Soc.* **3**, 106). — $Ba(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Tafeln oder Blättchen. Das Krystallwasser entweicht zum Teil an der Luft und über H_2SO_4, zum Teil erst unter teilweiser Zersetzung des Salzes bei 100°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (STE., *Am. Soc.* **21**, 277). — $Pb(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 110°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem 90%igem Alkohol (E., L., *J.* **1869**, 469).

CH_3 / HO_3S— / —OH / $CH(CH_3)_2$

3-Methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), Thymolmethyläthersulfonsäure-(4) $C_{11}H_{16}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von Thymolmethyläther (Bd. VI, S. 536) in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man an Baryt bindet; das schwerer lösliche Bariumsalz ist das der 3-Methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 1, 23; *Z.* **1869**, 47; PATERNÒ, *G.* **5**, 16; *B.* **8**, 440). — $KC_{11}H_{15}O_4S$. Große Tafeln (P.). — $Ba(C_{11}H_{15}O_4S)_2 + 3H_2O$. Kleine Warzen, die sich sehr leicht in kochendem Wasser lösen (E., L.). 100 Tle. Wasser von 26° lösen 3,94 Tle. (P.). — $Pb(C_{11}H_{15}O_4S)_2 + xH_2O$ (P.).

3-Äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), Thymoläthyläthersulfonsäure-(4) $C_{12}H_{18}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Behandeln von Thymoläthyläther (Bd. VI, S. 536) mit H_2SO_4 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 1, 25; *Z.* **1869**, 48). Aus dem Kaliumsalz der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit Ätzkali und Äthyljodid (E., L., Ж. 1, 24; *Z.* **1869**, 47). Man behandelt die entsprechende Aminomethylisopropylbenzolsulfonsäure (Syst. No. 1923) in verd. Alkohol mit salpetriger Säure und erwärmt die entstandene Diazoverbindung mit absol. Alkohol (WIDMAN, *B.* **19**, 247). — $KC_{12}H_{17}O_4S$. Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem (E., L.). — $Ba(C_{12}H_{17}O_4S)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (E., L.; W.).

3-Isoamyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), Thymolisoamyläther-sulfonsäure-(4) $C_{15}H_{24}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot C_5H_{11})\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), Ätzkali und Isoamyljodid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 1, 26, 28; *Z.* **1869**, 49). Entsteht auch neben einer isomeren Säure beim Behandeln von Thymolisoamyläther (Bd. VI, S. 536) mit Schwefelsäure (E., L.). — $KC_{15}H_{23}O_4S$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{15}H_{23}O_4S)_2 + 3H_2O$. Platte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Bleisalz bildet schwer lösliche Blättchen.

3-Benzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), Benzoyl-thymolsulfonsäure-(4) $C_{17}H_{18}O_5S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) und Benzoylchlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 1, 28; *Z.* **1869**, 50). — $KC_{17}H_{17}O_5S + 2H_2O$. Platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_{17}H_{17}O_5S)_2 + 4H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{17}H_{17}O_5S)_2 + 5H_2O$. Platte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_{17}H_{17}O_5S)_2 + 5H_2O$.

[1]) Bezifferung von Thymol in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 532.

2-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), 2-Brom-thymol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{13}O_4BrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6HBr(CH_3)(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) und Brom (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 3, 187; *Z.* **1871**, 261; CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] **43**, 345). — Wasserhaltige Säulchen, die bei 55° schmelzen (CL., KR.). — Wird von CrO_3 zu 3-Brom-thymochinon (Bd. VII, S. 666) oxydiert (KEHRMANN, *B.* **22**, 3264; CL., KR.). Konz. Salpetersäure erzeugt 2.6-Dinitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. VI, S. 543) (CL., KR.). — $NaC_{10}H_{12}O_4BrS + 2H_2O$. Nadeln (CL., KR.). — $KC_{10}H_{12}O_4BrS + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem (E., L.); enthält $1H_2O$ (CL., KR.). — $AgC_{10}H_{12}O_4BrS$. Säulen (CL., KR.). — $Ba(C_{10}H_{12}O_4BrS)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (E., L.; CL., KR.). — $Pb(C_{10}H_{12}O_4BrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (CL., KR.).

2-Jod-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), 2-Jod-thymol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{13}O_4IS = (CH_3)_2CH\cdot C_6HI(CH_3)(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Man behandelt 1 Mol.-Gew. des Kaliumsalzes der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), gelöst in Salzsäure, mit 1 At.-Gew. Jod in Form einer Lösung der berechneten Mengen Kaliumjodid und Kaliumjodat; man neutralisiert sofort durch Eingießen in Kalilauge, säuert dann mit Essigsäure etwas an und verwandelt das ausgeschiedene Kaliumsalz in das Bariumsalz, das, mit verd. Schwefelsäure versetzt, die Säure liefert (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **39**, 392; vgl. **37**, 11; vgl. auch TROMMSDORFF, D. R. P. 45226; *Frdl.* **2**, 511). — Strahlig-krystallinische Masse, die bei 80° schmilzt (K.). — Konz. Salpetersäure erzeugt 2.6-Dinitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. VI, S. 543) (K.). — $KC_{10}H_{12}O_4IS + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Lösungen von Kaliumsalzen (K.). — $AgC_{10}H_{12}O_4IS$. Prismen oder Tafeln (K.). — $Ba(C_{10}H_{12}O_4IS)_2$. Nädelchen (K.).

3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure, „γ-Thymolsulfonsäure" $C_{10}H_{14}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot SO_3H$. War nach CLAUS, KRAUSE (*J. pr.* [2] **43**, 345) vielleicht unreine α-Thymolsulfonsäure. — *B.* Entsteht neben Thymoldisulfonsäure (s. u.) beim Erwärmen von Thymol mit einer Mischung von gewöhnlicher und stark rauchender Schwefelsäure auf 100°; man sättigt mit Baryt und erhält zunächst das Salz der Monosulfonsäure; die Mutterlauge wandelt man in Kaliumsalze um und kocht die trocknen Salze mit Alkohol aus; dann krystallisiert zuerst das Salz der Disulfonsäure aus (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **1**, 20; *Z.* **1869**, 46). — $KC_{10}H_{13}O_4S + H_2O$. Körnige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (E., L.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 3H_2O$. Leichter löslich als das Bariumsalz der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) (S. 267); zersetzt sich erst über 120°, während sich das Bariumsalz der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) schon bei 100° zersetzt (E., L.).

Äthyläthersäure $C_{12}H_{18}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus γ-thymolsulfonsaurem Kalium, Ätzkali und Äthyljodid (E., L., Ж. **1**, 25; *Z.* **1869**, 48). — $KC_{12}H_{17}O_4S$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. — $Ba(C_{12}H_{17}O_4S)_2 + 3H_2O$. Sechsseitige Tafeln.

Benzoat $C_{17}H_{18}O_5S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von trocknem γ-thymolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid (E., L., Ж. **1**, 30; *Z.* **1869**, 50). — $KC_{17}H_{17}O_5S + 3H_2O$. Platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-eso-disulfonsäure, Thymol-eso-disulfonsäure $C_{10}H_{14}O_7S_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H(CH_3)(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Bei der Einw. eines Gemisches von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure auf Thymol auf dem Wasserbade neben Thymolmonosulfonsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 1, 21; *Z.* **1869**, 46; vgl. LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 150; *J.* **1856**, 617; STEBBINS, *Am. Soc.* **21**, 281). — $K_2C_{10}H_{12}O_7S_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (E., L.).

6. Sulfonsäure des 1¹-Oxy-1-[1¹-ätho-propyl]-benzols $C_{11}H_{16}O = HO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 548).

1¹-Oxy-1-[1¹-ätho-propyl]-benzol-sulfonsäure-(2)-methylamid, [Diäthyl-phenyl-carbinol]-o-sulfonsäure-methylamid $C_{12}H_{19}O_3NS = HO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Man läßt Äthylmagnesiumbromid auf N-Methyl-saccharin (Syst. No. 4277) einwirken und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verd. Schwefelsäure (SACHS, v. WOLFF,

LUDWIG, *B.* **37**, 3265). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (v. W.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 641). F: 111—112°.

1¹-Oxy-1-[1¹-ätho-propyl]-benzol-sulfonsäure-(2)-äthylamid, [Diäthyl-phenyl-carbinol]-o-sulfonsäure-äthylamid $C_{13}H_{21}O_3NS = HO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt Äthylmagnesiumbromid auf N-Äthyl-saccharin einwirken und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verd. Schwefelsäure (SACHS, LUDWIG, *B.* **37**, 389; S., v. WOLFF, L., *B.* **37**, 3258). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (v. W.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 641). F: 99—100° (S., v. W., L.). Löslich in verd. Alkali; sehr beständig gegen Alkali; erst beim Schmelzen mit Alkali erfolgt Zersetzung unter Bildung von Phenol und SO_2; löst sich in rauchender Salpetersäure unverändert; löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und unter Übergang in das Sultam $C_6H_4{<}^{C(C_2H_5)_2}_{SO_2}{>}N\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4194) (S., v. W., L., *B.* **37**, 3259). Bei 15—20-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° entsteht das Sulton $C_6H_4{<}^{C(C_2H_5)_2}_{SO_2}{>}O$ (Syst. No. 2672) (S., v. W., L., *B.* **37**, 3260).

7. Sulfonsäure des 1¹-Oxy-1-[diisopropyl-carbin]-benzols $C_{13}H_{20}O = HO\cdot C[CH(CH_3)_2]_2\cdot C_6H_5$.

1¹-Oxy-1-[diisopropyl carbin]-benzol-sulfonsäure-(2)-methylamid, [Diisopropyl-phenyl-carbinol]-o-sulfonsäure-methylamid $C_{14}H_{23}O_3NS = HO\cdot C[CH(CH_3)_2]_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Analog derjenigen der unter No. 6 beschriebenen Verbindungen. — Silberweiße Schuppen (aus Alkohol + Wasser). F: 122—123° (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3267).

1¹-Oxy-1-[diisopropyl-carbin]-benzol-sulfonsäure-(2)-äthylamid, [Diisopropyl-phenyl-carbinol]-o-sulfonsäure-äthylamid $C_{15}H_{25}O_3NS = HO\cdot C[CH(CH_3)_2]_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog derjenigen der unter No. 6 beschriebenen Verbindungen. — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 117—118°; leicht löslich (S., v. W., L., *B.* **37**, 3261).

8. Sulfonsäure des 1¹-Oxy-1-[diisoamyl-carbin]-benzols $C_{17}H_{28}O = HO\cdot C[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 559).

1¹-Oxy-1-[diisoamyl-carbin]-benzol-sulfonsäure-(2)-methylamid, [Diisoamyl-phenyl-carbinol]-o-sulfonsäure-methylamid $C_{18}H_{31}O_3NS = HO\cdot C[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Analog derjenigen der unter No. 6 beschriebenen Verbindungen. — Viereckige Prismen (aus Äther), die sich zu Pyramiden lagern. F: 81—82° (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3267).

1¹-Oxy-1-[diisoamyl-carbin]-benzol-sulfonsäure-(2)-äthylamid, [Diisoamyl-phenyl-carbinol]-o-sulfonsäure-äthylamid $C_{19}H_{33}O_3NS = HO\cdot C[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog derjenigen der unter No. 6 beschriebenen Verbindungen. — Prismen (aus 3 Tln. Alkohol + 1 Tl. Wasser). F: 66—67° (S., v. W., L., *B.* **37**, 3261).

d) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. *Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins* $C_{10}H_8O = HO\cdot C_{10}H_7$ (Bd. VI, S. 596).

α-Naphthol-monosulfonsäuren.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2), Schaeffersche α-Naphtholsulfonsäure $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthol mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure auf 50°, neben Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) (S. 276) (CONRAD, FISCHER, *A.* **273**, 105; vgl. SCHAEFFER, *A.* **152**, 293; CLAUS, OEHLER, *B.* **15**, 312 Anm.; BENDER, *B.* **22**, 993, 999). Neben Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 271) beim Erwärmen von 5 Tln. α-Naphthol mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure in Gegenwart von 1 Tl. Mercurosulfat auf 65—70° (HOLDERMANN, *B.* **39**, 1255). Neben Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) bei 3—4-stdg. Erwärmen von 2 Tln. α-Naphthol mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Eisessig auf 50—60°; man trennt die beiden Säuren durch Eintragen ihres Gemisches in heiße Kaliumchloridlösung, beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) ab (Co., FI.; FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1459). Neben Naph-

OH, SO_3H

thol-(1)-sulfonsäure-(4) beim Behandeln von α-Naphthol mit schwach rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonohydrat in der Kälte (Verein Chem. Fabr. Mannheim, D.R.P. 26012; *Frdl.* 1, 391; vgl. BEN.). Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) auf 170—180° (Co., Fi.). Beim Behandeln von Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung in der Kälte (FR., LUCHT, *B.* **26**, 3031). Neben Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) beim Kochen von Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) mit Säuren (BEN.). Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) entsteht beim Eintragen von diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) in siedende verd. Schwefelsäure (CLEVE, *B.* **24**, 3476; Co., Fi.). — *Darst.* Man rührt 100 g α-Naphthol in die gleiche Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° Bé ein und erwärmt bis zur Lösung kurze Zeit auf 60—70°, löst in Wasser, extrahiert unverändertes Naphthol (16 g) mit Benzol und fällt mit konz. KCl-Lösung die Säure als Kaliumsalz aus (FR., TAU., *B.* **30**, 1457). — Tafeln (aus Wasser), zerfließliche Nadeln (aus Wasser durch Salzsäure). Schmilzt noch nicht bei 250° (CL.; Co., Fi.). Leicht löslich in kochendem, ziemlich schwer in kaltem Wasser (CL.), unlöslich in Äther (FR., TAU.). Das Kaliumsalz wird in wäßr. Lösung durch wenig $FeCl_3$-Lösung tiefblau gefärbt (Co., Fi.). — Liefert mit KNO_2 und Salzsäure Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-sulfonsäure-(2) bezw. 4-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 334) (Co., Fi.). Gibt beim Eintragen in Salpetersäure 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *B.* **2**, 113; *A.* **152**, 299; BEN.). Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) reagiert mit Benzoldiazoniumsalzen unter Bildung von 4-Benzolazo-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) (HOFMANN, *B.* **10**, 1380; vgl. REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **25**, 1403). Verwendung zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen durch Kuppelung mit Diazoverbindungen von o-Amino-phenol-Derivaten: KALLE & Co., D. R. P. 167203; *C.* **1906** I, 723. — Natriumsalz. Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Co., Fi.). — $KC_{10}H_7O_4S + {}^1/_2H_2O$. Prismen (aus Wasser). 100 Tle. der bei 18° gesättigten wäßr. Lösung enthalten etwa 2,7 g Salz; sehr wenig löslich in Alkohol; fast unlöslich in konz. KCl-Lösung (Co., Fi.). — $Ca(C_{10}H_7O_4S)_2 + H_2O$ (?). Schwer löslich (CL.). — $Ba(C_{10}H_7O_4S)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (Co., Fi.). — $Ba(C_{10}H_7O_4S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich (CL.). — $Pb(C_{10}H_7O_4S)_2 + H_2O$. Schuppen. Schwer löslich (CL.).

OH
SO_3H
NO

4-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_5NS$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-sulfonsäure-(2), S. 334.

1-Sulfhydryl-naphthalin-sulfonsäure-(2), 1-Mercapto-naphthalin-sulfonsäure-(2), Thionaphthol-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_8O_3S_2 = HS\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion des sauren Natriumsalzes der Naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1591) mit Zinn und verd. Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1152). — $Na_2Sn(C_{10}H_6O_3S_2)_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

Bis-[2-sulfo-naphthyl-(1)]-disulfid, [Di-naphthyl-(1)-disulfid]-disulfonsäure-(2.2′) $C_{20}H_{14}O_6S_4 = HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Man läßt auf diazotierte Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) Kaliumäthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) einwirken, zersetzt das Reaktionsprodukt durch Erwärmen und verseift durch Alkalien (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **67**, 299; *Ch. Z.* **17**, 882; BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — $K_2C_{20}H_{12}O_6S_4 + 4H_2O$. Blaßgelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (A., W.).

OH
SO_3H

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) mit Wasser (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 54). Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Syst. No. 1924) stellt man durch Kochen der diazotierten Säure in alkoholischer Lösung Naphthalindisulfonsäure-(1.3) dar und verschmilzt letztere bei 200—220° mit NaOH, oder man wandelt die Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) zunächst durch Verschmelzen mit Alkali in die 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) um und eliminiert dann aus letzterer die NH_2-Gruppe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 57910; *Frdl.* **2**, 252, 563). Beim Eintragen von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. $CuSO_4$ in in Wasser suspendierte 7-Hydrazino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2082) unter Erwärmen auf dem Wasserbade (TÄUBER, WALDER, *B.* **29**, 2269). — Durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht Naphthylendiamin-(1.3) (KALLE & Co., D. R. P. 89061; *Frdl.* **4**, 598). Gibt mit Formaldehyd in Gegenwart von Sodalösung einen orangegelben Farbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 179020; *C.* **1907** I, 776). Gibt in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid 2-Benzolazo-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

(Syst. No. 2159) (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 54; vgl. HANTOWER, TÄUBER, *B.* **31**, 2157). Findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen (BAYER & Co., D. R. P. 73349; *Frdl.* **3**, 759; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 143897; *Frdl.* **7**, 408; *C.* **1903** II, 475), z. B. von Geranin (vgl. *Schultz, Tab.* No. 118). — $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8^1/_2 H_2O$ (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1458). Nadeln (aus Wasser).

6-Chlor-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_7O_4ClS = HO \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und CuCl (BAYER & Co., D. R. P. 96768; *C.* **1898** II, 318; *Frdl.* **4**, 845). — Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co.

7-Chlor-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_7O_4ClS = HO \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und CuCl (BAYER & Co., D. R. P. 96768; *C.* **1898** II, 318; *Frdl.* **4**, 845). — Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4), Nevile-Winthersche Säure $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* durch Sulfurierung von α-Naphthol s. in dem Artikel Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2). Man trägt allmählich unterhalb 20° 1 Tl. Di-α-naphthyl-carbonat (Bd. VI, S. 609) in 3—4 Tle. Schwefelsäuremonohydrat ein, läßt 18 Stdn. stehen und fällt das Di-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-carbonat (S. 272) mit NaCl; das mit NaCl gewaschene Carbonat wird durch Erwärmen mit Wasser auf 60—70° in die Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) übergeführt (REVERDIN, *B.* **27**, 3460; Höchster Farbw., D. R. P. 80889; *Frdl.* **4**, 525). Durch 5-stdg. Erhitzen von 4-Chlor- oder von 4-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit 25%iger Natronlauge unter Druck auf 200—220° (OEHLER, D. R. P. 77446; *Frdl.* **4**, 521). Durch 8—10-stdg. Erhitzen der [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) (S. 272) mit 50%iger Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf 240° (DAHL & Co., D. R. P. 88843; *Frdl.* **4**, 526). Beim 8—10-stdg. Erhitzen gleicher Mengen von naphthionsaurem Natrium (Syst. No. 1923) und 50%iger Natronlauge im Autoklaven auf 240—260° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 46307; *Frdl.* **2**, 252). Wird auch erhalten, wenn man naphthionsaures Natrium in wäßr. Lösung bei 90—100° mit schwefliger Säure behandelt oder mit Natriumdisulfitlösung auf 85—90° erwärmt und das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit Natronlauge zersetzt (BAYER & Co., D. R. P. 109102; *Frdl.* **5**, 164; *C.* **1900** II, 359; vgl. BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 51; **70**, 347). Beim Eintragen von diazotierter Naphthionsäure in ein siedendes Gemisch aus 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 4 Tln. Wasser (ERDMANN, *A.* **247**, 341; vgl. NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1949; Chem. Fabr. Mannheim, D. R. P. 26012; *Frdl.* **1**, 391; DAHL & Co., D. R. P. 1486; *Frdl.* **1**, 390).

(Formel: Naphthalinring mit OH in 1-Stellung und SO_3H in 4-Stellung)

Tafeln (aus Wasser). Färbt sich von 120° an dunkler und beginnt zu sintern; schmilzt bei raschem Erhitzen bei etwa 170° unter Gasentwicklung (ER.). Sehr leicht löslich in Wasser (ER.). Die Salze geben in konz. wäßr. Lösung mit einer geringen Menge $FeCl_3$ eine dauernde, intensiv blaue Farbe, die auch bei starker Verdünnung nicht verschwindet; überschüssiges Eisenchlorid ruft sofort eine schmutzig-grüne Färbung hervor (CONRAD, FISCHER, *A.* **273**, 115). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat α-Naphthochinon (ER.). Wird von Natriumamalgam in saurer und alkal. Lösung in Naphthol und SO_2 zerlegt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3031). Liefert mit salpetriger Säure Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(4) bezw. 2-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 331) (WITT, KAUFMANN, *B.* **24**, 3160; CONRAD, FI.). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (BENDER, *B.* **22**, 996). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Alkali eine (nicht rein erhaltene) Thionaphtholsulfonsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 50613; *Frdl.* **2**, 251). Einw. von Natriumdisulfitlösung auf Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4): Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 115335; *Frdl.* **6**, 187; *C.* **1901** II, 1136; BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 85. Erhitzt man das Natriumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit Ammoniumsulfit und Ammoniak in wäßr. Lösung auf 100—150°, so scheidet sich beim Ansäuern Naphthionsäure ab (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 117471; *Frdl.* **6**, 190; *C.* **1901** I, 349). Mischt man eine wäßr. Lösung von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit Natriumdisulfitlösung, fügt konz. Ammoniak bis zur schwach ammoniakalischen Reaktion hinzu und erwärmt die Lösung mit Hydrazinsulfat auf dem Wasserbade, so erhält man ein Produkt, das beim Erwärmen mit Alkalien das Salz der Azonaphthalindisulfonsäure (Syst. No. 2154) liefert (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 35). Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) liefert beim Kochen mit Chloroform und Natronlauge 1-Oxy-naphthaldehyd-(2)-sulfonsäure-(4) (S. 346) (GEIGY & Co., D. R. P. 97934; *Frdl.* **5**, 140; *C.* **1898** II, 799). Beim Erhitzen mit wäßr. Methylaminsulfitlösung und wäßr. Methylaminlösung unter Druck auf 150° entsteht N-Methyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121683; *Frdl.* **6**, 192; *C.* **1901** II, 74). Beim Kochen mit Natriumdisulfit und Phenylhydrazin entsteht das Dinatriumsalz der Verbindung $HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2H(SO_3H) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2082) (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 22). Kocht man das aus Naphthol-(1)-

sulfonsäure-(4) und Natriumdisulfit auf dem Wasserbade entstehende Reaktionsprodukt in schwach salzsaurer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin, so erhält man geringe Menge Phenonaphthocarbazol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3090) (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 410). Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) gibt bei der Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid 2-Benzolazo-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2159) (KÖNIG, *B.* **23**, 809). Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) findet Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen, z. B. Azoeosin (*Schultz, Tab.* No. 94), Chromotrop FB (*Schultz, Tab.* No. 163), Brillant-ponceau 4R (*Schultz, Tab.* No. 176), Diamantschwarz (*Schultz, Tab.* No. 275), Rouge de St. Denis (*Schultz, Tab.* No. 483). Zur Verwendung von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) als Komponente für Azofarbstoffe vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 77, 104, 194, 195, 224, 233, 253, 290, 291, 312, 355, 375, 377, 379, 385, 386, 396, 397, 421, 427, 428, 447, 450, 459, 484. — Quantitative Bestimmung der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) in einer mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzten KBr-Lösung durch Titration mit $KBrO_3$-Lösung: VAUBEL, *Fr.* **33**, 92.

NH

Natriumsalz. Säulen. Scheidet sich aus seiner konz. wäßr. Lösung durch NaCl aus (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1459). — $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8$ (?) H_2O (FRI., TAU.). Prismen (aus Wasser). Rhombisch (BURWELL, *B.* **30**, 1458). Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen auf 100°; kann zur Reindarstellung der Säure aus dem technischen Produkt dienen (FRI., TAU.).

1-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{12}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther (Bd. VI, S. 606) und konz. Schwefelsäure bei 100° (MAIKOPAR, Ж. **2**, 126; *Z.* **1870**, 366; HEERMANN, *J. pr.* [2] **49**, 130). Aus Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit Kali und C_2H_5I (H.). — *Darst.* Man gibt zu 100 g Äthyl-α-naphthyl-äther allmählich 200 ccm reiner konz. Schwefelsäure und läßt unter Verschluß über Nacht stehen; dann fügt man 300 ccm nahezu siedenden Wassers hinzu (wodurch eine 60—65° warme Lösung erhalten wird), und stellt, nachdem man das Reaktionsgefäß mit 100 ccm Wasser ausgespült hat, zur Krystallisation hin; die von der Mutterlauge möglichst befreiten Krystalle werden zur Entfernung von nicht sulfiertem Äthyl-α-naphthyl-äther mit viel Chloroform gewaschen (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3178). — Vierseitige Tafeln mit 2 H_2O (aus Wasser von 50°); die wasserhaltige Säure zersetzt sich bei 75°; die durch Trocknen im Exsiccator erhaltene wasserfreie Säure zersetzt sich erst bei 103° (W., SCH.). — Liefert beim Nitrieren eine Molekularverbindung von Äthyl-[4-nitro-naphthyl-(1)]-äther (Bd. VI, S. 616) mit 2.4-Dinitro-naphthol-(1); nitriert man aber bei Gegenwart von Harnstoff, so entsteht Äthyl-[4-nitro-naphthyl-(1)]-äther und 2-Nitro-[naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) (S. 273) (W., SCH.). Liefert beim 8—10-stdg. Erhitzen mit 50%iger Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf 240° Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (DAHL & Co., D. R. P. 88843; *Frdl.* **4**, 526). [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) liefert beim Übergießen mit Essigsäureanhydrid Essigsäure-[1-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)]-anhydrid (S. 273) (W., SCH.). [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) gibt bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Anilin zunächst das nicht näher untersuchte Anilinsalz der Säure; erhitzt man die Lösung der Säure in Anilin ¼ Stde. lang zum Sieden, so enthält die Lösung das Anilinsalz der N-Phenyl-naphthionsäure (Syst. No. 1923); erhitzt man längere Zeit zum Sieden, so entsteht das Anilinsalz der Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) und Phenyl-α-naphthylamin (Syst. No. 1715) (W., SCH.). Erhitzt man [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) mit Anilin sofort bis zum Sieden des letzteren, so entsteht das Anilinsalz der Sulfanilsäure und Äthyl-naphthyl-(1)-äther (W., SCH.). — $NH_4C_{12}H_{11}O_4S$. Tafeln (aus Wasser). Verändert sich nicht bei 105° (W., SCH.). — $NaC_{12}H_{11}O_4S + 5H_2O$. Prismen (aus gesättigter wäßr. Lösung beim Verdunsten) (W., SCH.). — $KC_{12}H_{11}O_4S + H_2O$. Tafeln (W., SCH.), Blättchen (M.). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser (M.). — $Sr(C_{12}H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$. Täfelchen. Zersetzt sich bei 85°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (W., SCH.). — $Ba(C_{12}H_{11}O_4S)_2$. Warzen. Schmilzt unter Zersetzung bei 55—60°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $Ba(C_{12}H_{11}O_4S)_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (W., SCH.).

Bis-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-carbonat, [Di-naphthyl-(1)-carbonat]-disulfonsäure-(4.4') $C_{21}H_{14}O_9S_2 = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von Di-α-naphthyl-carbonat (Bd. VI, S. 609) in Schwefelsäure (66° Bé) oder in Schwefelsäuremonohydrat bei gewöhnlicher Temperatur (REVERDIN, *B.* **27**, 3460; Höchster Farbw., D. R. P. 80889; *Frdl.* **4**, 525). — Zersetzliche Krystalle. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser auf 60—70° Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (R; H. F.). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (R.).

1-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-methylester, [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4)-methylester $C_{13}H_{14}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen des Chlorids der [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) in kochendem absol. Methylalkohol (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3182). — Blätter (aus Methylalkohol). F: 105—106°.

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

1-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-äthylester, [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4)-äthylester $C_{14}H_{16}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Lösen des Chlorids der [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) in kochendem absol. Alkohol (W., SCH., *B.* **34**, 3182). — Dreikantige Säulen (aus Alkohol). F: 102—103°.

Essigsäure-[1-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)]-anhydrid $C_{14}H_{14}O_5S = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Übergießen von [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) mit Essigsäureanhydrid (W., SCH., *B.* **34**, 3182). — Durchsichtige Krystalle. Wird durch die meisten Lösungsmittel zerlegt. — Gibt beim Liegen an der Luft Essigsäureanhydrid ab und geht dann in die krystallwasserhaltige [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) über.

1-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid, [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) durch Verreiben mit PCl_5 (W., SCH., *B.* **34**, 3181). — Blaßgelbe sechsseitige Tafeln (aus Äthyläther oder Ligroin). F: 101°.

1-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-amid, [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4)-amid $C_{12}H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Verreiben des Chlorids der [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) mit Ammoniumcarbonat und vorsichtiges Erwärmen des Gemisches (W., SCH., *B.* **34**, 3181). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

2-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_7O_5NS$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(4), S. 331.

OH, NO, SO_3H

2-Nitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_7O_6NS = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-[naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) mit konz. Kalilauge (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3189). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck auf 150—160° 2-Nitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 615). — Monokaliumsalz. Citronengelbe Nadeln. — Dikaliumsalz. Orangegelbe Nadeln. — $BaC_{10}H_5O_6NS + H_2O$. Schwer löslich.

2-Nitro-1-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 2-Nitro-[naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_6NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Neben 4-Nitro-1-äthoxy-naphthalin beim Nitrieren von [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) mit Salpetersäure (D: 1,45) in Gegenwart von Harnstoff (W., SCH., *B.* **34**, 3188). — Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht 2-Nitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—160° entsteht 2-Nitro-naphthol-(1). — $KC_{12}H_{10}O_6NS + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Tafeln und Prismen (aus Wasser).

1-Sulfhydryl-naphthalin-sulfonsäure-(4), 1-Mercapto-naphthalin-sulfonsäure-(4), Thionaphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_3S_2 = HS\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion des sauren Natriumsalzes der Naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1591) mit Zinn + Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1152). — $NaC_{10}H_7O_3S_2$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). — $SnNa_2(C_{10}H_6O_3S_2)_2$. Gelbe Blätter (aus verd. Salzsäure).

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[4-sulfo-naphthyl-(1)-ester], Äthylxanthogensäure-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-ester, [Thionaphthol-(1)-sulfonsäure-(4)]-S-[monothiocarbonsäure-O-äthylester] $C_{13}H_{12}O_4S_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter Naphthionsäure und Kaliumäthylxanthogenat, beide in konz. wäßr. Lösung (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 218). — Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit alkoh. Kali Bis-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-disulfid (s. u.). — $KC_{13}H_{11}O_4S_3$. Blättchen (aus Wasser).

Bis-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-disulfid, [Di-naphthyl-(1)-disulfid]-disulfonsäure-(4.4′) $C_{20}H_{14}O_6S_4 = HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen des Kaliumsalzes des Äthylxanthogensäure-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-esters mit einer Lösung von Kali in verd. Alkohol (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 219). — $K_2C_{20}H_{12}O_6S_4$. Undeutliche Blättchen (aus Wasser) (L.). — $K_2C_{20}H_{12}O_6S_4 + 2H_2O$. Schwach gelbe Körner (aus Wasser) (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **67**, 299).

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5), α-Naphtholsulfonsäure L $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der 1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(5) mit 8%iger Natronlauge auf 240—250° (OEHLER, D. R. P. 77446; *Frdl.* **4**, 521). Durch Verschmelzen von Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) mit NaOH bei 160° bis 190° (EWER & PICK, D. R. P. 41934; *Frdl.* **1**, 398). Aus diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) beim Eintragen in siedende verd. Schwefelsäure (ERDMANN

OH, HO_3S

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

A. **247**, 343). — Zerfließliche undeutliche Krystalle. Schmilzt zwischen 110° und 120° (ER.). — Wird von Natriumamalgam in saurer und alkal. Lösung in α-Naphthol und SO_2 zerlegt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B*. **26**, 3031). Liefert in salzsaurer Lösung bei Zusatz von $NaNO_2$ 2-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) bezw. Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 332) (FRI., TAUSSIG, *B*. **30**, 1460). Gibt beim Sulfurieren mit Schwefelsäure von 66° Bé oder mit schwach rauchender Schwefelsäure unterhalb 100° Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5) (BAYER & Co., D. R. P. 68344; *Frdl*. **3**, 667). Liefert beim Schmelzen mit Kali (CLEVE, *Öf. Sv*. **1875**, No. 9, S. 27; *Bl*. [2] **24**, 513) bei 200° (ER.) oder mit Natron bei 220—260° (EWER & PICK, D. R. P. 41934; *Frdl*. **1**, 399) 1.5-Dioxy-naphthalin. Das Natriumsalz gibt mit Natriumamid und Naphthalin bei 230° 5-Amino-naphthol-(1) (SACHS, *B*. **39**, 3018). Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) gibt bei der Kuppelung mit Benzoldiazoniumchlorid 2-Benzolazo-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) (Cochenillescharlach G; Syst. No. 2159) (GATTERMANN, SCHULZE, *B*. **30**, 51). Die Kuppelungsprodukte mit o-Toluidin und mit o-Anisidin eignen sich zur Herstellung von lichtechten Farblacken (BAYER & Co., D. R. P. 167497; *C*. **1906** I, 1205). Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) findet ferner Verwendung z. B. zur Herstellung von Chromotrop F 4 B (*Schultz, Tab*. No. 164) und von Diamantschwarz (*Schultz, Tab*. No. 275). Zur Verwendung für Azofarbstoffe vgl. ferner *Schultz, Tab*. No. 78, 108, 411. — $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8^1/_2H_2O$. Lanzettförmige Nadeln; sehr leicht löslich (FRI., TAU., *B*. **30**, 1460).

2-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_7O_5NS$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(5), S. 332.

OH, NO, HO_3S

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) durch Erwärmen mit Natriumdisulfitlösung auf 120—150° und darauffolgende Behandlung mit Alkalien (BAYER & Co., D. R. P. 109102; *Frdl*. **5**, 164; *C*. **1900** II, 359). Aus diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) durch Kochen mit angesäuertem Wasser (ERDMANN, *A*. **275**, 213; vgl. E., SÜVERN, *A*. **275**, 304).

OH, HO_3S

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B*. Man sulfuriert α-Naphthol mit konz. Schwefelsäure bei 130°; das hierbei erhaltene Gemisch von Sulfonsäuren: Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) bezw. -(4.7) und Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (vgl. FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B*. **30**, 1460, 1463) führt man in die Bariumsalze über und kocht diese mit starker Salzsäure (LIEBMANN, STUDER, Patentanmeldung L. 4327 [1887]; *Frdl*. **1**, 392). Durch Einw. von Natriumamalgam auf Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B*. **26**, 3031). Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) bei mehrstündigem Erhitzen mit wenig Wasser auf 120° (FRI., TAUSSIG, *B*. **30**, 1461). Man kocht Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) mit Natriumdisulfit und macht alkalisch (BUCHERER, *J. pr*. [2] **70**, 347). — Krystallinische Masse. Etwas hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; gibt in schwach saurer Lösung mit $FeCl_3$ eine braunviolette Färbung (FRI., TAU.). — Gibt beim Nitrosieren eine Nitrosonaphtholsulfonsäure bezw. Naphthochinonoximsulfonsäure (S. 335) (FRI., TAU.). Liefert mit Salpetersäure 2.4-Dinitronaphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (BENDER, *B*. **22**, 996). Kocht man das Natriumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) mit Natriumdisulfitlösung und erhitzt das Reaktionsprodukt mit überschüssigem Ammoniak unter Druck auf 100—110°, so scheidet sich beim Ansäuern Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) ab (Bad. Anilin.-Fabr., D. R. P. 117471; *Frdl*. **6**, 190; *C*. **1901** I, 349). Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) vereinigt sich in schwach essigsaurer Lösung mit p-Nitrobenzoldiazoniumsalz zu einem Monoazofarbstoff, der sich in Säuren gelbrot, in Alkalien violettblau löst; in alkal. Lösung entsteht ein in saurer Lösung braunroter, in alkalischer blauvioletter Disazofarbstoff (FRI., TAU.). — $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8H_2O$. Leicht lösliche Nadeln (FRI., TAU.).

OH, HO_3S

2 oder 4-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_7O_5NS$ (s. nebenst. Formeln) ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(7) oder Naphthochinon-(1.4)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6), S. 335.

OH, HO_3S—, NO bezw. OH, HO_3S—, NO

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

2-Nitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_7O_6NS = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 2-Nitro-4-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) beim Erhitzen mit absol. Alkohol und Kupferpulver (FINGER, *J. pr.* [2] **79**, 443). — Citronengelbe Nädelchen. — Liefert in 16%iger Salzsäure mit Zinnchlorür in der Hitze 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7). — $Cu(C_{10}H_6O_6NS)_2 + 5H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_6O_8N_2S = HO\cdot C_{10}H_4(NO_2)_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) mit verd. Salpetersäure (D: 1,38) auf 50° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 10785; *Frdl.* **1**, 327; LAUTERBACH, *B.* **14**, 2028; vgl. auch Höchster Farbw., D. R. P. 22545; *Frdl.* **1**, 331; SELTZER, D. R. P. 20716; *Frdl.* **1**, 330). — Krystallisiert aus konz. Salzsäure mit $3H_2O$ in hellgelben Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind (KNECHT, HIBBERT, *B.* **37**, 3475). Bei 100° schmelzen die Nadeln im Krystallwasser; nach längerem Erhitzen auf 120° erhält man eine Krystallmasse, die bei weiterem Erhitzen zwischen 140° und 150° schmilzt und sich unterhalb 175° zersetzt (K., H.). Lichtabsorption der wäßr. Lösung: GRÜNBAUM, *Ann. d. Physik* [4] **12**, 1010. — 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) liefert mit $NaClO_3$ in Salzsäure (D: 1,09) 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) (S. 334) (CLAUS, VAN DER CLOET, *J. pr.* [2] **37**, 181). Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Phthalsäure-sulfonsäure-(4) (GRAEBE, *B.* **18**, 1127). Gibt in salzsaurer Lösung bei der Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür 2-Nitro-4-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1926) (LAU.; Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 189513; *Frdl.* **9**, 361; *C.* **1907** II, 2006; FINGER, *J. pr.* [2] **79**, 441) und bei weitergehender Reduktion mit Zinn 2.4-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1926) (LAU.; GAESS, *B.* **32**, 232). Letztere Säure wird auch erhalten, wenn man das Dikaliumsalz der 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) in eine mit Zinkstaub versetzte konz. wäßr. Lösung von Natriumdisulfit einträgt und nach erfolgter Reduktion sofort in Salzsäure filtriert (GAESS). Erwärmt man das Dinatriumsalz der 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) mit wäßr. Ammoniak und Natriumsulfid auf 85—95°, so erhält man das Salz der 4-Nitro-2-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1926) (Ges. f. ch. Ind. Basel). Einw. von Zinkstaub und Ammoniak auf das Dikaliumsalz: LAU. Verbindet sich mit je 2 Mol. basischer Farbstoffe wie Methylenblau, Fuchsin oder Safranin zu salzartigen Verbindungen (PELET-JOLIVET, *C. r.* **145**, 1182). — Das Dinatriumsalz und das Dikaliumsalz finden unter der Bezeichnung Naphthol-gelb S Verwendung als Farbstoff (vgl. *Schultz, Tab.* No. 7). — $(NH_4)_2C_{10}H_4O_8N_2S$. Gelbe Nadeln (K., H.). Leicht löslich (LAU.). — $Na_2C_{10}H_4O_8N_2S + 3H_2O$. Krystallwarzen (K., H.). Leicht löslich (LAU.). — $K_2C_{10}H_4O_8N_2S + 1^1/_2H_2O$. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). Färbt sich beim Erhitzen rot und explodiert gegen 270°; 100 ccm der bei 22° gesättigten Lösung enthalten 6,4 g (K., H.). — Silbersalz. Gelber Niederschlag (K., H.). — Magnesiumsalz. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (K., H.). — $CaC_{10}H_4O_8N_2S + 4H_2O$. Orangegelbe Nadeln (K., H.). — Bariumsalz. Schwer löslich (LAU.). — Bleisalz. Schwer löslich (LAU.).

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8), α-Naphtholsulfonsäure S $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht durch 5—8-stdg. Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Wasser auf 180—220° (Höchster Farbw., D. R. P. 74644; *Frdl.* **3**, 423). Das zugehörige Sulton $C_{10}H_6<^{O}_{SO_2}$ (Syst. No. 2675) entsteht aus diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) bei längerem Stehen der Lösung oder beim Kochen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkohol (ERDMANN, *A.* **247**, 321, 343, 345; vgl. SCHÖLLKOPF Aniline and Chemical Company, D. R. P. 40571; *Frdl.* **1**, 394; SCHULTZ, *B.* **20**, 3162); man erhält aus dem Sulton durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 130° das Ammoniumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8), führt dieses in heißer wäßr. Lösung durch Bleiacetat in das basische Bleisalz über und gewinnt durch Zerlegung des letzteren mit H_2S die freie Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) (ER.). Man kocht Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Natriumdisulfit und macht alkalisch (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 347). — Strahlig-krystallinisch. Enthält exsiccatortrocken $1H_2O$ (ER.). Die wasserhaltige Säure schmilzt unzersetzt bei 106—107° und verliert erst bei 180° das Krystallwasser (ER.). Äußerst löslich in Wasser (ER.). Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ eine dunkelgrüne Färbung, die schnell durch Gelb in Rot übergeht (ER.). — Wird von Natriumamalgam in saurer oder alkal. Lösung in Naphthol und SO_2 zerlegt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3031). Das Natriumsalz gibt mit Natriumamid und Naphthalin bei 230° 8-Amino-naphthol-(1) (SACHS, *B.* **39**, 3018). Das Ammoniumsalz liefert in wäßr. Lösung mit diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) in Gegenwart von Natriumacetat einen rotgelben Farbstoff, der durch Säure gelb, durch Alkalien intensiv blauviolett gefärbt wird (ER.). — $NH_4C_{10}H_7O_4S$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (ER.). — $Na_2C_{10}H_6O_4S + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Natronlauge). Sehr leicht löslich in Wasser (ER.).

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

— $KC_{10}H_7O_4S$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (ER.). — $Y_2(C_{10}H_6O_4S)_3$. Weißes Pulver. Leicht löslich in Säuren mit blauroter Farbe; 0,0951 g lösen sich in 100 g Wasser von 14° (ER., WIRTH, *A.* **361**, 213). — $La_2(C_{10}H_6O_4S)_3$. Weißes Pulver. Löslich in Säuren mit blauroter Farbe; 0,0926 g lösen sich in 100 g Wasser von 14° (ER., W.). — $Ce(C_{10}H_7O_4S)_3 + 3H_2O$. Blaubrauner amorpher Niederschlag, der sich rasch beim Kochen, langsam beim Stehen dunkelblau färbt; 100 g Wasser lösen bei 15° 0,09 g Salz; 100 g Methylalkohol bei 15° 0,01 g, 100 g Äthylalkohol bei 15° 0,02 g (ER., NIESZYTKA, *A.* **361**, 181). — $Ce_2(C_{10}H_6O_4S)_3$. Blaues Pulver (ER., NIE.). — $Pr_2(C_{10}H_6O_4S)_3$. Grünes Pulver. Löslich in Säuren mit blauroter Farbe; 0,0709 g lösen sich in 100 g Wasser von 14° (ER., WI.). — $Nd_2(C_{10}H_6O_4S)_3$. Graues Pulver. Löslich in Säuren mit gelbroter Farbe; 0,0171 g lösen sich in 100 g Wasser von 14° (ER., WI.). — $Sm_2(C_{10}H_6O_4S)_3$. Weißes Pulver; 0,0496 g lösen sich in 100 g Wasser von 14° (ER., WI.). — $Gd_2(C_{10}H_6O_4S)_3$. Weißer Niederschlag; löslich in Säuren mit blauroter Farbe; 0,117 g lösen sich in 100 g Wasser von 14° (ER., WI.). — $Er_2(C_{10}H_6O_4S)_3$. Weiß. Konnte nicht ganz rein gewonnen werden; 0,0339 g lösen sich in 100 g Wasser bei 14° (ER., WI.). — $PbC_{10}H_6O_4S + 3H_2O$. Pulveriger Niederschlag. Verliert bei 80° sein Krystallwasser (ER.).

2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_6O_8N_2S = HO \cdot C_{10}H_4(NO_2)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) mit Salpetersäure (SCHÖLLKOPF Aniline and Chemical Company, D. R. P. 40571; *Frdl.* **1**, 393). Beim Behandeln des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) mit Salpeterschwefelsäure (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2145). — $NaC_{10}H_5O_8N_2S$. Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (D., KO.). — $KC_{10}H_5O_8N_2S + H_2O$. Eigelbe Nadeln (FRIEDLÄNDER, KARPELES, *C.* **1899 I**, 287).

Bis-[8-sulfo-naphthyl-(1)]-disulfid, [Di-naphthyl-(1)-disulfid]-disulfonsäure-(8.8') $C_{20}H_{14}O_6S_4 = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Man behandelt diazotierte Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Kaliumäthylxanthogenat und verseift das entstandene Produkt mit Alkalien (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **67**, 299; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung Naphthalin-disulfonsäure-(1.8) (B. & Co.; A., W.). — $K_2C_{20}H_{12}O_6S_4 + H_2O$. Blaßgelbe Schuppen. Schwer löslich in Wasser (A., W.).

α-Naphthol-polysulfonsäuren.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 100 g α-Naphthol in 180 g Handelsschwefelsäure ein; das Gemisch erwärmt sich auf 50° und wird bei dieser Temperatur zwei Stunden erhalten. Dann gießt man auf Eis, verdünnt auf 400 ccm, neutralisiert mit K_2CO_3 und kocht mit Tierkohle. Aus der filtrierten Lösung krystallisiert das Kaliumsalz der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) aus (CONRAD, W. FISCHER, *A.* **273**, 105). — Die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes gibt mit $FeCl_3$ eine blaue, mit Kupferacetat eine rötliche Färbung (CO., W. FI.). — Bei mehrstündigem Erhitzen des lufttrockenen Kaliumsalzes auf 170—180° entsteht Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (CO., FI.). Wird von Natriumamalgam in schwach saurer Lösung in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) übergeführt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3031). Liefert keine Nitrosoverbindung (BENDER, *B.* **22**, 996; CO., FI.). Beim Nitrieren entsteht glatt 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (BE.; CO., FI.). Liefert beim Kochen mit Säuren Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) und Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (BE.); beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 110° entsteht α-Naphthol (CO., FI.). Vereinigt sich nicht mit Diazoverbindungen (BE.; CO., FI.). — $K_2C_{10}H_6O_7S_2$. Krystalle (aus Wasser) (CO., FI.).

OH, SO_3H, SO_3H

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.5), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5) $C_{10}H_8O_7S_2 = HO \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Sulfurierung von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit konz. oder schwach rauchender Schwefelsäure unterhalb 100° (BAYER & Co., D. R. P. 68344; *Frdl.* **3**, 667). — Gibt beim Schmelzen mit Natron bei 250° 1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) (S. 305) (B. & Co.). Vereinigt sich nicht mit Diazoverbindungen (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 55).

4-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5) $C_{10}H_7O_8NS_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-disulfonsäure-(2.5), S. 334.

OH, SO_3H, HO_3S, NO

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von α-Naphthol mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100—110° entsteht ein Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) enthaltendes Sulfurierungsgemisch (VIGNON & Co., D. R. P. 32291; *Frdl.* 1, 393; vgl. BENDER, *B.* **22**, 996, 999; FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1463). Aus Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) und 4%igem Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3031). — Liefert eine Nitrosoverbindung (BE.). Gibt mit Salpetersäure 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (BE.). Liefert Azofarbstoffe (BE.). — $ZnC_{10}H_6O_7S_2$. Leicht löslich (F., L.).

OH, HO_3S, SO_3H

4-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_7O_8NS_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-disulfonsäure-(2.7), S. 334.

OH, HO_3S, SO_3H, NO

4 - Nitroso - 5 - nitro - naphthol - (1) - disulfonsäure - (2.7) $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 5-Nitro-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-disulfonsäure-(2.7), S. 334.

OH, HO_3S, SO_3H, NO_2 NO

6-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) $C_{10}H_7O_7ClS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1926) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach SANDMEYER (BAYER & Co., D. R. P. 96768; *Frdl.* **4**, 845; *C.* **1898** II, 318). — Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co.

OH, Cl, SO_3H, SO_3H

8-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) $C_{10}H_7O_7ClS_2 = HO \cdot C_{10}H_4Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1926) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (Höchster Farbw., D. R. P. 174905; *Frdl.* **4**, 527; *C.* **1906** II, 1540). — Verwendung für Azofarbstoffe: H. F., D. R. P. 174905, 177624, 181124; *Frdl.* **8**, 619, 620, 621; *C.* **1906** II, 1540, 1793; **1907** I, 1713.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (S. 229) mit NaOH im geschlossenen Gefäß auf 170—180° (GÜRKE, RUDOLPH, D. R. P. 38281; *Frdl.* 1, 385). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit der 3-fachen Menge Wasser im geschlossenen Gefäß auf 180° (CASSELLA & Co., Patentanmeldung C. 4375 [1892]; *Frdl.* **4**, 518; FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1462). Beim Kochen von diazotierter Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit Wasser (FREUND, D. R. P. 27346; *Frdl.* 1, 431; TÄUBER, NORMAN, Die Derivate des Naphthalins [Berlin 1896], S. 53). — Leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt (FRIED., TAU.). Die alkal. Lösungen der Salze fluorescieren schwach grün (FRIED., TAU.). — Läßt sich durch Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak unter Druck in 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1926) und in Naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1923) überführen (KALLE & Co., D. R. P. 94079; *Frdl.* **4**, 601; *C.* **1898** I, 227; vgl. K. & Co., D. R. P. 89061; *Frdl.* **4**, 598; *C.* **1897** I, 144; FRIED., TAU.). Mit Diazoverbindungen entstehen säureechte Azofarbstoffe, deren reduzierte alkal. Lösungen sich an der Luft blau färben (FRIED., TAU.). Findet Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Azogrenadin S (*Schultz, Tab.* No. 64), Brillantcochenille (*Schultz, Tab.* No. 81), Palatinrot (*Schultz, Tab.* No. 109); vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 165, 225. — Saures Natriumsalz. Wird aus konz. Lösung durch NaCl gefällt; die Lösung in Alkohol gelatiniert beim Erkalten (FRIED., TAU.).

OH, HO_3S, SO_3H

8-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_7O_7ClS_2 = HO \cdot C_{10}H_4Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus 8-Chlor-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Erhitzen mit Schwefelsäure unter Druck (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 147852; *C.* **1904** I, 132). Durch Einw. von Kupferchlorür auf diazotierte 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) in 10%iger Salzsäure bei 100° (CASSELLA & Co., D. R. P. 79055; *Frdl.* **4**, 526). — Krystallinische, sehr zerfließliche Masse. Die neutralen Salze sind leicht löslich; $FeCl_3$ färbt ihre wäßr. Lösungen dunkelgrün

(CA. & Co., D. R. P. 79055). — Gibt beim Verschmelzen mit Alkali 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (S. 307) (B. A. S. F., D. R. P. 147852). Findet Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen, z. B. von Diaminrosa (*Schultz, Tab.* No. 119). Zur Verwendung für Azofarbstoffe s. ferner: *Schultz, Tab.* No. 418, sowie CA. & Co., D. R. P. 99227; *Frdl.* **5**, 513; *C.* **1899** I, 399; Höchster Farbw., D. R. P. 174905, 177624, 181124; *Frdl.* **8**, 619, 620, 621; *C.* **1906** II, 1540, 1793; **1907** I, 1713. — Salze: CA. & Co., D. R. P. 79055. Saures Natriumsalz. Nadeln. — Saures Kaliumsalz. Ziemlich leicht lösliche Blättchen. — Saures Bariumsalz. Nadeln mit $6H_2O$.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus den sauren Salzen der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.7) (Syst. No. 1924) durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf ca. 180° (CASSELLA & Co., Patentanmeldung C. 5069 [1892]; *Frdl.* **4**, 518). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.7) durch Diazotieren und Verkochen (FREUND, D. R. P. 27346; *Frdl.* **1**, 431; TÄUBER, NORMAN, Die Derivate des Naphthalins [Berlin 1896], S. 54). — Läßt sich durch Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak unter Druck in 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1926) und in Naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1924) überführen (KALLE & Co., D. R. P. 94079; *Frdl.* **4**, 601; *C.* **1898** I, 227; vgl. K. & Co., D. R. P. 89061; *Frdl.* **4**, 598; *C.* **1897** I, 144).

OH
HO_3S
SO_3H

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.8), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8), α-Naphthol-ε-disulfonsäure $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) durch Diazotieren, Verkochen der Diazoverbindung mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Behandeln der sauren Flüssigkeit mit Kalk (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 45776; *Frdl.* **2**, 254; BERNTHSEN, *B.* **22**, 3330; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 55094; *Frdl.* **2**, 257). Durch Erhitzen der sauren Salze der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit Wasser im geschlossenen Gefäß auf 180° (Höchster Farbw., D. R. P. 71494; *Frdl.* **3**, 423; vgl. auch KALLE & Co., D. R. P. 64979; *Frdl.* **3**, 425). — Die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes wird durch $FeCl_3$ tiefblau gefärbt (BE.). — Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure, P_2O_5 oder $POCl_3$ auf das Natriumsalz entsteht das Sulton der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2906) (B. A. S. F., D. R. P. 55094). Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak unter Druck auf 160—180° Naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 1923) (KA. & Co., D. R. P. 89061; *Frdl.* **4**, 598). Findet Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Erika B (*Schultz, Tab.* No. 121). Zur Verwendung für Azofarbstoffe s. ferner *Schultz, Tab.* No. 100, 117, 321, 325, 387, 451, 456. — $Na_2C_{10}H_6O_7S_2 + 6H_2O$. Prismen (aus Wasser). Löst sich in etwa 5,5 Tln. kalten Wassers (BE.).

HO_3S OH
SO_3H

O_2S—O
SO_3H

Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8)-amid-(8), Naphthol-(1)-sulfamid-(8)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_9O_6NS_2 = HO\cdot C_{10}H_5(SO_2\cdot NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Lösen des Sultons der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Syst. No. 2906) in konz. Ammoniak (BERNTHSEN, *B.* **22**, 3333; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 53934; *Frdl.* **2**, 258). — Nadeln oder Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (BE.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 57484, 57907; *Frdl.* **3**, 537, 538; GEIGY & Co., D. R. P. 139287, 145907; *C.* **1903** I, 1283; II, 1153. — $NaC_{10}H_8O_6NS_2 + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (BE.). — $(NH_4)NaC_{10}H_7O_6NS_2 + H_2O$ (BE.). — $Ba(C_{10}H_8O_6NS_2)_2 + 5H_2O$. Krystalle (BE.).

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen des bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Di-α-naphthylcarbonat (Bd. VI, S. 609) entstehenden Gemisches von Dinaphthylcarbonat-tetrasulfonsäuren in Eiswasser und Erwärmen der sauren Flüssigkeit auf 60—70° bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung; nebenher entsteht Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7); zur Trennung werden die Säuren in ihre Natriumsalze übergeführt; dann wird durch Zusatz von Kochsalz zur angesäuerten Lösung das Salz der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) ausgefällt (Höchster Farbw., D. R. P. 80888; *Frdl.* **4**, 523). Durch Verkochen der diazotierten Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) mit Wasser (DAHL & Co., D. R. P. 41957; *Frdl.* **1**, 407). Man kocht Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) mit Natriumdisulfit und macht alkalisch (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 347).

OH
HO_3S—
SO_3H

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim längeren Kochen von 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(4.7) mit 3%iger Salzsäure (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1460). Durch Verkochen der diazotierten Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) mit Wasser (DAHL & Co., D. R. P. 41957; *Frdl.* **1**, 407). Durch Erhitzen von 4-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (S. 214) mit Natronlauge auf 200—210° (OEHLER, D. R. P. 74744; *Frdl.* **3**, 435). Man kocht Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) mit Natriumdisulfit und macht alkalisch (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 347). Eine weitere Bildungsweise s. bei Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6). — Wird von Natriumamalgam in schwach saurer Lösung in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) übergeführt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3031).

OH; HO_3S; SO_3H

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.8), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8), α-Naphtholdisulfonsäure S, α-Naphthol-δ-disulfonsäure, Schöllkopfsche α-Naphtholdisulfonsäure $C_{10}H_8O_7S_2$, s. Formel I. *B.* Aus dem Sulton der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) (s. Formel II) (Syst. No. 2906) beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien (BERNTHSEN, *B.* **23**, 3092). Aus der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) durch Diazotieren und Verkochen (BE., *B.* **23**, 3090; SCHÖLLKOPF Aniline and Chemical Company, D. R. P. 40571; *Frdl.* **1**, 393). Man kocht Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) mit Natriumdisulfitlösung und macht dann alkalisch (BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 80; **70**, 347). — Mit Salpetersäure entsteht 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) (SCH.). Gibt beim Verschmelzen mit Alkali die 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (BAYER & Co., D. R. P. 67829; *Frdl.* **3**, 447). Findet Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen z. B. Geranin (vgl. *Schultz, Tab.* No. 118); vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 80, 95, 110, 226, 235, 321; SCH.; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 67240; *Frdl.* **3**, 793; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 57444, 60921; *Frdl.* **3**, 697, 698; Höchster Farbw., D. R. P. 161424; *Frdl.* **8**, 727; *C.* **1905** II, 662. Verwendung zur Darstellung eines schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes: BAYER & Co., D. R. P. 95918; *Frdl.* **5**, 446; *C.* **1898** II, 688.

I. HO_3S OH; SO_3H II. O_2S—O; SO_3H

Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8)-amid-(8), Naphthol-(1)-sulfamid-(8)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_6NS_2 = HO\cdot C_{10}H_5(SO_2\cdot NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumammoniumdoppelsalz entsteht beim Eintragen des Natriumsalzes des Sultons der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) in konz. Ammoniak (BERNTHSEN, *B.* **23**, 3092; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 57856; *Frdl.* **2**, 259, 563). — Wird durch längeres Kochen mit Wasser oder verd. Säuren, langsamer auch mit Alkalien zur Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) bezw. deren Sulton verseift (B. A. S. F., D. R. P. 57856). Verwendung für Azofarbstoffe: B. A. S. F., D. R. P. 60777, 64065; *Frdl.* **3**, 540, 541; GEIGY & Co., D. R. P. 139287; *C.* **1903** I, 1283). — $NaC_{10}H_8O_6NS_2 + 2H_2O$. Blättchen (BE.).

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.8), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.8) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. Formel I. *B.* Durch Erwärmen des Sultons der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.8) (s. Formel II) (Syst. No. 2906) in alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 70857; *Frdl.* **3**, 426). — Liefert mit Alkalien bei 170—180° 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1567) (B. & Co., D. R. P. 80667; *Frdl.* **4**, 549). — Saures Natriumsalz. Krystalle.

I. HO_3S OH; SO_3H II. O_2S—O; SO_3H

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(6.8) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) (Syst. No. 1924) mit Wasser oder verd. Säuren unter Druck auf etwa 160—220° (KALLE & Co., D. R. P. 82563; *Frdl.* **4**, 519). Aus diazotierter Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8) durch Verkochen (K. & Co.). Man kocht Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8) (Syst. No. 1924) mit Natriumdisulfit und macht alkalisch (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 347). — Gibt mit $FeCl_3$ vorübergehend grüne Färbung (K. & Co., D. R. P. 82563). Durch Verschmelzen mit Alkali bei 170—210° entsteht 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (S. 306) (K. & Co., D. R. P. 82422; *Frdl.* **4**, 551). — Saures Natriumsalz. Nadeln (aus 50%iger Essigsäure oder 75%igem Alkohol) (K. & Co., D. R. P. 82563).

HO_3S OH; HO_3S

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.7), Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Wird in überwiegender Menge neben anderen α-Naphthol-sulfonsäuren erhalten, wenn man α-Naphthol in rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt bei 40—50° löst und bei gleicher Temperatur portionsweise rauchende Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt einträgt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 10785; *Frdl.* 1, 328; vgl. BENDER, *B.* **22**, 993, 995). Beim 4-stdg. Erhitzen von α-Naphthol mit 2½ Tln. Schwefelsäure von 66° Bé auf 125° wird ungefähr der siebente Teil des Naphthols in Trisulfonsäure umgewandelt (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1463). Durch 7-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der 4-Chlor-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (S. 229) mit 12%iger Natronlauge unter Druck auf 150° (OEHLER, D. R. P. 77996; *Frdl.* 4, 522). — Nadeln (LAUTERBACH, *B.* **14**, 2028). Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes färbt sich mit $FeCl_3$ blau (OE.). — Bei der Oxydation wird keine Phthalsäure gebildet (LAUTERBACH). Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) wird von Natriumamalgam in schwach saurer Lösung in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) übergeführt (FR., LUCHT, *B.* **26**, 3031). Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf die salzsaure Lösung des Bariumsalzes entsteht Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-disulfonsäure-(2.7) bezw. 4-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) (S. 334) (FR., TAU.). Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf etwa 50° 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 10785; *Frdl.* 1, 327; LAU.). Liefert keine Azofarbstoffe (BE.). — Über das Trichlorid einer α-Naphthol-trisulfonsäure, welche die 2.4.7-Säure gewesen sein dürfte, vgl. CLAUS, MIELCKE, *B.* **19**, 1182. — $K_4C_{10}H_4O_{10}S_3$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (LAU.). — $Ba_3(C_{10}H_5O_{10}S_3)_2 + 3H_2O$. Kryställchen (aus Wasser). Kann infolge seiner Schwerlöslichkeit selbst in heißem Wasser zur Trennung der Säure von anderen Naphthol-sulfonsäuren dienen (FR., TAU.).

(Formel: OH, HO_3S, SO_3H, SO_3H)

1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.8), Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt das Sulton $C_{10}H_6<^{O}_{SO_2}$ der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 2675) in 5 Tle. rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt unter Eiskühlung ein, läßt 1—2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, gießt in Eiswasser, neutralisiert mit Kalkmilch, filtriert und fällt das Filtrat genau mit Soda aus; man dampft die so erhaltene Natriumsalzlösung ein, bis sie beim Ansäuern mit Salzsäure einen Krystallbrei gibt; hierbei scheidet sich das Natriumsalz der Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) als sandiges Pulver aus (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2144). — Das Natriumsalz gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. — Liefert mit Salpeterschwefelsäure 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8). Beim Erhitzen mit Natron auf 210° entsteht 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4) (S. 307). Verbindet sich nicht mit Diazoverbindungen. — $Na_3C_{10}H_5O_{10}S_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Die wäßr. Lösung fluoresciert intensiv grün.

(Formel: HO_3S, OH, SO_3H, SO_3H)

1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8), Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Dinatriumsalzes der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) mit Wasser auf hohe Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 71495; *Frdl.* 3, 423). — Liefert beim Erhitzen mit Kali auf 170—220° 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (S. 307) (H. F., D. R. P. 67563; *Frdl.* 3, 460), auf 310—320° 1.3.8-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (S. 312) (BAYER & Co., D. R. P. 78604; *Frdl.* 4, 604). Zur Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 322, 378, 409, sowie ferner H. F., D. R. P. 58076; *Frdl.* 3, 534.

(Formel: HO_3S, OH, HO_3S, SO_3H)

Sulton der Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{10}H_6O_9S_3$ (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 2906.

(Formel: O_2S—O, HO_3S, SO_3H)

Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8)-amid-(8), Naphthol-(1)-sulfamid-(8)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf das Dinatriumsalz des Sultons der Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Syst. No. 2906) (KOCH, D. R. P. 56058; *Frdl.* 2, 260; Höchster Farbw., D. R. P. 69518; *Frdl.* 3, 424).

(Formel: $H_2N\cdot O_2S$, OH, HO_3S, SO_3H)

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

— Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. H. F., D. R. P. 65143; *Frdl.* **3**, 535. — Dinatriumsalz. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 69518).

2. ***Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O = HO \cdot C_{10}H_7$ (Bd. VI, S. 627).

β-Naphthol-monosulfonsäuren.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man sulfuriert 1 Tl. mehlfeines β-Naphthol mit 2—2½ Tln. 90—92%igen Schwefelsäure, indem man die Temp auf 40° steigen läßt und hier 10 Minuten erhält (Tobias, D. R. P. 74688; *Frdl.* **3**, 440; vgl. Armstrong, *B.* **15**, 202, 207; Nietzki, *B.* **15**, 305; A , Wynne, *Chem. N.* **73**, 54). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure auf β-Naphthol in Schwefelkohlenstoff (A.). Durch Kochen von diazotierter Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) mit verd. Schwefelsäure (T.). — Sehr leicht löslich in Wasser (N.). Die Lösung des Dinatriumsalzes zeigt keine Fluorescenz (T.). $FeCl_3$ färbt die neutralen Salzlösungen intensiv indigblau (T.). — Beim Kochen der mit Mineralsäure stark angesäuerten Lösung tritt Spaltung in β-Naphthol und Schwefelsäure ein (N.; T.). Stehen mit konz. Schwefelsäure führt zu Gemischen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) in je nach den Bedingungen wechselndem Verhältnis; bei längerer Einw. und erhöhter Temperatur ist Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) erhältlich (vgl. Bayer & Co., D. R. P. 26673; *Frdl.* **1**, 369; Höchster Farbw., D. R. P. 36491; *Frdl.* **1**, 381; Leonhardt & Co., Schulz, D. R. P. 33857; *Frdl.* **1**, 375; Tobias, D. R. P. 74688; *Frdl.* **3**, 440). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. des Monokaliumsalzes mit 3 Mol.-Gew. PCl_5, so entsteht 2-Chlor-naphthalin, daneben in geringerer Menge 1.2-Dichlor-naphthalin (A.). Bei der Einw. von Bromwasser auf das Monokaliumsalz wird 1-Brom-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 650) ausgeschieden (A.). Beim Erwärmen des Monokaliumsalzes mit verd. Salpetersäure erhält man 1.6-Dinitro-naphthol-(2) (A.). Bei 20-stdg. Erhitzen von 1 Tl. des Natriumsalzes mit 4—5 Tln. 15—20%igem wäßr. Ammoniak auf 220—230° entsteht vorwiegend das Salz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1); bei längerem oder höherem Erhitzen oder bei Anwendung konzentrierteren Ammoniaks entsteht hauptsächlich β-Naphthylamin (T.); die Überführung in Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) gelingt mit Ammoniumsulfitlösung und Ammoniak schon bei weit niedrigerer Temperatur (Bucherer, *J. pr.* [2] **70**, 357; vgl. B., *J. pr.* [2] **69**, 66, 69, 88). Läßt man Natriumamid und Naphthalin auf das Dinatriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) bei 230° einwirken, so erhält man ein Aminonaphthol unbekannter Konstitution (Syst. No. 1858) (Sachs, *B.* **39**, 3018). Beim Erhitzen des trocknen Mononatriumsalzes mit β-Naphthol auf 180—200° entsteht β.β-Dinaphthyläther (Bd. VI, S. 642) (N.). Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) läßt sich durch Erhitzen mit Phenylhydrazin und Disulfitlösung und Nachbehandlung mit Natronlauge in 2.3-Benzocarbazolsulfonsäure-(1) (Syst. No. 3378) überführen (B., Sonnenburg, *J. pr.* [2] **81**, 6, 28). Kuppelung mit Benzoldiazoniumchlorid gelingt nicht (N.). Bei der Einw. von p-Nitro-benzol-diazoniumchlorid auf Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) in sodaalkalischer Lösung entsteht zunächst ein leicht lösliches Produkt, das sich dann in 1-[4-Nitro-benzolazo]-naphthol-(2) $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (Syst. No. 2120) umwandelt (B., *B.* **42**, 48). Bei der Einw. von diazotierter Sulfanilsäure in Gegenwart von Soda wird 1-[4-Sulfo-benzolazo]-naphthol-(2) (Syst. No. 2152) gebildet (T.). In neutraler oder saurer Lösung entstehen aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) und gewissen Diazoniumverbindungen (z. B. diazotiertem p-Nitranilin, diazotiertem Dianisidin) beständige salzartige Verbindungen, in denen die Reaktionsfähigkeit der Diazoniumverbindung erhalten ist (Bayer & Co., D. R. P. 93305; *Frdl.* **4**, 685). Verwendung der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) zur Herstellung von Farbstoffen auf der Faser: Calico Printers Assoc., D. R. P. 204702; *C.* **1909** I, 230. — Mononatriumsalz. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in warmem 90—95%igem Alkohol, leicht in kaltem 75—80%igem Alkohol (T.); sehr leicht löslich in Wasser, wird aus der wäßr. Lösung durch NaCl gefällt (N.). — $Na_2C_{10}H_6O_4S + 2\,C_2H_6O$. Blätter (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser; verwittert an der Luft allmählich (T.). — Monokaliumsalz. Schuppen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (A.); erheblich schwerer löslich in kaltem Wasser als das Mononatriumsalz (T.). Das trockne Salz zersetzt sich bei 100° (A.). — Dikaliumsalz. Zerfließliche Blätter (aus Alkohol) (T.). — $Ba(C_{10}H_7O_4S)_2 + 2\,C_2H_6O$. Blätter (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich bei 100° in Äthyl-β-naphthyl-äther, H_2SO_4 und $BaSO_4$ (T.). — $BaC_{10}H_6O_4S$. Sehr wenig löslich in Wasser (T.).

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(1), [Naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(1) $C_{12}H_{12}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von Chlorsulfonsäure in eine im Kältegemische befindliche Lösung von 2-Äthoxy-naphthalin in Chloroform (Lapworth, *Chem N.* **71**. 206; *B.* **29** Ref., 666). — Wandelt sich bei Zimmertemperatur in [Naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(8) und -sulfonsäure-(6) um. Die Sulfogruppe wird leicht abgespalten.

Chlorid $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. Lange Nadeln. F: 115—116° (L.).

Amid $C_{12}H_{13}O_3NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen. F: 158° (L.)

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.8) (Syst. No. 1924) mit 10%iger Schwefelsäure auf 170—185° (KALLE & Co., D. R. P. 78603; *Frdl.* **4**, 535). — Die Säure und ihr Natriumsalz sind in Wasser mit blauvioletter Fluorescenz leicht löslich. — Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht 1.3-Dichlor-naphthalin. Beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923). Beim Schmelzen mit Alkali werden o-Toluylsäure und Essigsäure erhalten.

OH, SO_3H

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5), β-Naphthol-γ-monosulfonsäure $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 141; *B.* **24** Ref., 656) durch Diazotieren und Kochen mit verd. Schwefelsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **39**, 315; vgl. DAHL & Co., D. R. P. 29084; *Frdl.* 1, 422). — Die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert grünblau; durch $FeCl_3$ wird sie schwach violettrot gefärbt (D. & Co.). — Beim Schmelzen mit Kali bei 260—270° entsteht 1.6-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 981) (CLAUS). Erhitzt man die Salze mit PCl_5 und destilliert das Produkt mit Wasserdampf, so erhält man 5-Chlor-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 649) (CLAUS). — $Ba(C_{10}H_7O_4S)_2$ (CLAUS).

OH, SO_3H

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6), β-Naphtholsulfonsäure S, Schaeffersche β-Naphtholsulfonsäure, meist schlechthin Schaeffersche Säure genannt $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. β-Naphthol mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (SCHAEFFER, *A.* 152, 296; ARMSTRONG, *B.* 15, 201), neben Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (BAYER & Co., D. R. P. 18027; *Frdl.* 1, 364; FRIEDLÄNDER, *Frdl.* 1, 366). Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. β-Naphthol mit 0,7 Tln. 100%iger Schwefelsäure auf 100—105°, neben Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (GREEN, *Soc.* **55**, 37; *B.* **22**, 724). Aus 1 Tl. β.β-Dinaphthyläther und 2—3 Tln. konz. Schwefelsäure bei 90—100°, neben anderen Isomeren (Farbfabrik vorm. BRÖNNER, D. R. P. 26938; *Frdl.* 1, 389). Beim Schmelzen von Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (S. 215) mit Kali (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 610; ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* **39**, 136). Man kocht Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1923) mit viel wäßr. Disulfitlösung, säuert mit Salzsäure eben an und dampft ein (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134401; *C.* **1902** II, 868). Durch Einw. von Natriumamalgam auf Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 290) (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung der 2-Oxy-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 416) auf 60° (SEIDLER, D. R. P. 53343; *Frdl.* **2**, 248). Aus 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 419) mit Disulfit (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 290). — Technische Darstellung: G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, Bd. I [Braunschweig 1926], S. 390.

HO_3S, OH

Blättrige Krystalle. F: 125° (SCHAEFFER, *A.* **152**, 296), 122° (Rotfärbung) (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 611; MELDOLA, *Soc.* **39**, 41). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwachgrüne Färbung (SCH.). Die wäßr. Lösung der Salze fluoresciert schwach blau (ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* **39**, 136). — Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf eine wäßr. Lösung des Kaliumsalzes entsteht 1-Brom-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (A., G.). Behandeln des Kaliumsalzes mit 4 Mol.-Gew. Brom in Eisessig, Abdampfen der Lösung und Kochen des Rückstandes mit Wasser ergibt eine Verbindung $C_{10}H_4O_6BrSK$ [dunkelgelbe Tafeln; leicht löslich in siedendem Wasser, mäßig in kaltem] (A., G.). Einw. von $NaNO_2$ und Salzsäure führt zu 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 332) (MELDOLA, *Soc.* **39**, 41). Rührt man Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit verd. Salpetersäure (D: 1,3) zu einem Brei an und tröpfelt bei etwa 0° rauchende, mit salpetriger Säure gesättigte Salpetersäure hinzu, so geht sie in die Verbindung $C_{20}H_{13}O_8NS_2$ (S. 283) über (NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 187). Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200—210° glatt in β-Naphthol und Schwefelsäure gespalten (E., M.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit PCl_5 entsteht wahrscheinlich zunächst das Chlorid $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$, das aber in weiteren Reaktionsphasen kompliziertere äther- und esterartige, zum Teil phosphorhaltige Verbindungen liefert; kocht man die Reaktionsmasse mit Wasser, so wird Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) zum Teil regeneriert; daneben können je nach Reaktionsbedingungen erhalten werden: [Naphthol-(2)-sulfonyl-(6)]-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] (S. 284), Phosphorsäure-mono-[6-sulfo-naphthyl-(2)-ester] (S. 284), Phosphorsäure-mono-[6-chlor-naphthyl-(2)-ester] (Bd. VI, S. 649), 2.6-Dichlor-naphthalin und andere Verbindungen (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* **14**, 1478). Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) läßt sich durch Erhitzen mit Ammoniak auf 180—250° in Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1923) überführen (Farbfabrik vorm. BRÖNNER, D. R. P. 22547; *Frdl.* 1, 414; LANDSHOFF, *B.* **16**, 1932; D. R. P. 27378; *Frdl.* 1, 416). Diese Umwandlung gelingt schon bei niedrigerer Temperatur beim Erhitzen der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit $(NH_4)_2SO_3$-Lösung und Ammoniak (BUCHERER,

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

J. pr. [2] **70**, 357). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit einer $40^0/_0$igen wäßr. Lösung von $1^1/_2$ Mol.-Gew. $(NH_4)_2SO_3$ auf dem Wasserbad, so entsteht neben anderen Produkten [Di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(6.6') (Syst. No. 1923) (BUCHERER, STOHMANN, *J. pr.* [2] **71**, 437). Erhitzt man das Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit Natriumamid und Naphthalin auf 160—170°, so entsteht β-Naphthol, mit demselben Reaktionsgemisch entsteht bei 230—240° 5-Amino-naphthol-(2) (Syst. No. 1858) (SACHS, *B.* **39**, 3016; D. R. P. 173522; *C.* **1906** II, 931). Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Kali entsteht 2.6-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 984) (EMMERT, *A.* **241**, 369). Beim Erhitzen des Natriumsalzes auf Dunkelrotglut entstehen β-Naphthol, β.β-Dinaphthyläther (Bd. VI, S. 642) und das Dinaphthylenoxyd der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2376) (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **59**, 1096). Überführung der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in „Thionaphtholsulfonsäuren" durch Kochen ihres Natriumsalzes mit Natronlauge und Schwefel oder mit einer Lösung von Schwefel in Natronlauge: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 50077; *Frdl.* **2**, 249. Überführung der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in einen braunen bis braunschwarzen Baumwollfarbstoff durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien auf höhere Temperaturen: BAYER & Co., D. R. P. 95918; *C.* **1898** II, 688. Durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Methylamin und Methylaminsulfit auf 125° und Ansäuern mit Mineralsäure erhält man N-Methyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1923) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121683; *C.* **1901** II, 74). Beim Kochen des Natriumsalzes mit Anilin in Gegenwart von Natriumdisulfitlösung entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1923) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* **1901** II, 670; BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 436). Diese entsteht auch neben etwas Phenyl-β-naphthylamin beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 190—200° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 38424; *Frdl.* **1**, 417). Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit salzsaurem Pararosanilin + Disulfitlösung („Fuchsinschwefligsäure") entstehen das Pararosanilinsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1865), 2-Pararosanilino-naphthalin-sulfonsäure-(6) $(H_2N\cdot C_6H_4)_2C:C_6H_4:N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$ (Syst. No. 1923) und andere Verbindungen (BU., ST., *C.* **1904** I, 1012). In analoger Weise führt in Gegenwart von $NaHSO_3$ die Umsetzung mit p-Amino-phenol zu N-[4-Oxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1923), die Umsetzung mit sulfanilsaurem Natrium zu N-[4-Sulfo-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (BU., ST., *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 451). Durch Erhitzen der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit Phenylhydrazin und Disulfitlösung und Nachbehandlung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge in der Hitze erhält man Benzocarbazol-sulfonsäure $C_6H_4{<}\underset{NH}{\overline{}}{>}C_{10}H_5\cdot SO_3H$ (Syst. No. 3378) (BU., SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 30). Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) gibt in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid 1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2160) (GRIESS, *B.* **11**, 2197). Entsprechend verläuft die Kuppelung z. B. mit diazotierter m-Amino-benzoesäure (GR., *B.* **14**, 2036) und mit diazotierter Sulfanilsäure (GR., *B.* **11**, 2198).

Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) findet Verwendung in der Darstellung des Nitrosofarbstoffs Naphtholgrün (S. 332) (*Schultz, Tab.* No. 4), des Azofarbstoffs Diaminogenblau BB (*Schultz, Tab.* No. 273), sowie einer Reihe anderer Azofarbstoffe (*Schultz, Tab.* No. 37, 70, 79, 111, 123, 166, 196, 197, 201, 234, 237, 243, 248, 254, 289, 293; vgl. auch CASSELLA & Co., D. R. P. 46134; *Frdl.* **2**, 421; Höchster Farbw., D. R. P. 86937; *Frdl.* **4**, 689; D. R. P. 206881; *C.* **1909** I, 1212). Endlich findet Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) Verwendung zur Herstellung eines Oxazinfarbstoffs (*Schultz, Tab.* No. 645).

Quantitative Bestimmung der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) durch Titration mit KBr + $KBrO_3$ in schwefelsaurer Lösung: VAUBEL, *Ch. Z.* 17, 1265; *Fr.* **33**, 92. Bestimmung mittels Methylenblaus (Bildung einer unlöslichen Verbindung): VAUBEL, BARTELT, *C.* **1906** I, 598.

$NH_4C_{10}H_7O_4S$. Lange flache Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 3 Tle. Salz (MELDOLA, *Soc.* **39**, 41). — $Na_2C_{10}H_6O_4S$. Fast unlöslich in siedendem $90^0/_0$igem Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 18027; *Frdl.* **1**, 364). — $KC_{10}H_7O_4S$. Platten. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 2 Tle. Salz (ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* **39**, 136). — $KC_{10}H_7O_4S + x\,H_2O$. Nadeln oder Blätter. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; verliert über Schwefelsäure alles Krystallwasser (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 611). — $Ca(C_{10}H_7O_4S)_2 + 5\,H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHAEFFER, *A.* **152**, 298). — $Ba(C_{10}H_7O_4S)_2 + 6\,H_2O$. Prismen (A., G.). — $Ce(C_{10}H_7O_4S)_3 + 10\,H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (MORGAN, CAHEN, *Soc.* **91**, 476). — $Pb(C_{10}H_7O_4S)_2 + 6\,H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (SCH.).

Verbindung $C_{20}H_{13}O_8NS_2$, vielleicht Naphthochinon-(1.2)-[2-oxy-6-sulfo-naphthyl-(1)-imid]-(1)-sulfonsäure-(6), siehe nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit salpetriger Säure in Salpetersäure (NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 187). — Rote glasglänzende Blättchen mit 1 H_2O. Löslich in

HO_3S— —N— —SO_3H
=O HO—

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

Wasser und ganz schwachen Alkalien mit gelber Farbe. Wird von konz. Alkalien grün gefärbt. — Liefert mit Anilin die Verbindung $C_{32}H_{23}O_6N_3S_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{32}H_{23}O_6N_3S_2$. *B.* Aus der in Wasser suspendierten Verbindung $C_{20}H_{13}O_8NS_2$ (s. o.) durch Erwärmen mit Anilin (N., K., *B.* **30**, 189). — Gelbbraune Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser.

2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), [Naphthol-(2)-methyläther]-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_{10}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Methoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 640) und SO_3HCl in CS_2, neben 2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) und (nicht isolierter) 2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) (PERCIVAL, *Chem. N.* **59**, 226; LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 206).

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), [Naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{12}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen gleicher Mengen 2-Äthoxy-naphthalin und konz. Schwefelsäure (MAIKOPAR, Ж. **2**, 126; *Z.* **1870**, 366; HEERMANN, *J. pr.* [2] **49**, 132). Aus 2-Äthoxy-naphthalin und SO_3HCl in CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur, neben 2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) (AMPHLETT, ARMSTRONG, *Chem. N.* **55**, 8; LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 205). Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit alkoh. Kalilauge und Äthyljodid (M.; H.). — Salpetersäure erzeugt 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (H.; L.). — $KC_{12}H_{11}O_4S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $Ba(C_{12}H_{11}O_4S)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (M.; AM., AR.).

[6-Sulfo-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure, [Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)]-O-essigsäure $C_{12}H_{10}O_6S = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und Chloressigsäure in alkal. Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 58614; *Frdl.* **3**, 438). — $Na_2C_{12}H_8O_6S$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol. Wird von heißer Salzsäure in Nädelchen des sauren Salzes $NaC_{12}H_9O_6S$ umgewandelt.

Phosphorsäure-mono-[6-sulfo-naphthyl-(2)-ester], Mono-[6-sulfo-naphthyl-(2)]-phosphorsäure $C_{10}H_9O_7SP = (HO)_2OP\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz wird neben anderen Produkten erhalten, wenn man 1 Mol.-Gew. Kaliumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf 100° erhitzt, mit kaltem Wasser wäscht, dann in siedendem Wasser löst und mit K_2CO_3 neutralisiert (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* **14**, 1482). — $Ba_3(C_{10}H_6O_7SP)_2$. Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

[Naphthol-(2)-sulfonyl-(6)]-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{20}H_{14}O_7S_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz wird neben anderen Produkten erhalten, wenn man das Kaliumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) 2 Stdn. mit der doppeltmolekularen Menge PCl_5 auf 100° erhitzt, mit Äther und Wasser extrahiert, die äther. Lösung mit Wasser kocht und mit K_2CO_3 neutralisiert (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* **14**, 1481). — Amorphe Masse (aus heißem Wasser). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $KC_{20}H_{13}O_7S_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, ziemlich in heißem Wasser.

2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid, [Naphthol-(2)-methyläther]-sulfonsäure-(6)-chlorid $C_{11}H_9O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. Prismen. F: 93° (LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 206).

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid, [Naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(6)-chlorid $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. Nadeln oder Tafeln. F: 107,5° (L.).

2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-amid, [Naphthol-(2)-methyläther]-sulfonsäure-(6)-amid $C_{11}H_{11}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 199° (L.).

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-amid, [Naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(6)-amid $C_{12}H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 183° (L.).

1-Brom-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_7O_4BrS = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot SO_3H$. *B.* Man erhält das Kaliumsalz durch Eintragen der theoretischen Menge Brom in eine kaltgesättigte wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* **39**, 137). Aus 1-Brom-naphthol-(2) und Chlorsulfonsäure (ARMSTRONG, *B.* **15**, 206; A., ROSSITER, *Chem. N.* **59**, 226). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Phthalsäure (A., G.). — $KC_{10}H_6O_4BrS + 2H_2O$. Breite durchsichtige Prismen (aus heißem Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,4 Tle. wasserfreies Salz (A., G.). — $Ca(C_{10}H_6O_4BrS)_2 + xH_2O$. Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und nicht viel mehr in kochendem (A., G.).

1-Brom-2-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1-Brom-[naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{11}O_4BrS = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_5Br\cdot SO_3H$. *B.* Beim Bromieren von 2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (s. o.) (LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 206). Aus 1-Brom-2-äthoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 651) und Chlorsulfonsäure (L.). — Kaliumsalz. Schwer löslich in Wasser.

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

Chlorid $C_{12}H_{10}O_3ClBrS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5Br \cdot SO_2Cl$. Tafeln. F: 131—132° (L.).

Amid $C_{12}H_{12}O_3NBrS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Pyramiden. F: 191° (L.).

1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_7O_5NS$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6), S. 332.

NO, OH, HO_3S

1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1-Nitro-[naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{11}O_6NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* In schlechter Ausbeute beim Sulfurieren von 1-Nitro-naphthol-(2)-äthyläther (HEERMANN, *J. pr.* [2] **49**, 133). Beim Nitrieren von 2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (H.; LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 206).

Chlorid $C_{12}H_{10}O_5NClS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot SO_2Cl$. Tafeln. F: 146° (L.).

Amid $C_{12}H_{12}O_5N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen oder Nadeln. F: 218° (L.).

[1-Nitro-6-sulfo-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure, [1-Nitro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)]-O-essigsäure $C_{12}H_9O_8NS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrieren der [6-Sulfo-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure (S. 284) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 58614; *Frdl.* **3**, 439). — Reduktion mit Eisen in siedender Essigsäure führt zum Lactam (s. nebenstehende Formel) (Syst. No 4333). — Natriumsalz. Gelbe Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Natronlauge.

HO_3S, NH·CO, O—CH_2

2-Sulfhydryl-naphthalin-sulfonsäure-(6), 2-Mercapto-naphthalin-sulfonsäure-(6), Thionaphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_3S_2 = HS \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Das Zinksalz entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes des Bis-[6-sulfo-naphthyl-(2)]-disulfids (s. u.) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (LEUCKART, SÜLLWALD, *J. pr.* [2] **41**, 223). — Die freie Säure oxydiert sich äußerst leicht an der Luft. — $Zn(C_{10}H_7O_3S_2)_2$. Glänzende Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe.

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[6-sulfo-naphthyl-(2)-ester], Äthylxanthogensäure-[6-sulfo-naphthyl-(2)]-ester, [Thionaphthol-(2)-sulfonsäure-(6)]-S-[monothiocarbonsäure-O-äthylester] $C_{13}H_{12}O_4S_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von diazotierter Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit äthylxanthogensaurem Kalium (L., S., *J. pr.* [2] **41**, 222). — $KC_{13}H_{11}O_4S_3$ (aus Wasser). Kleine glänzende Blättchen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Bis-[6-sulfo-naphthyl-(2)]-disulfid, [Di-naphthyl-(2)-disulfid]-disulfonsäure-(6.6') $C_{20}H_{14}O_6S_4 = [HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot S—]_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 1-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes des Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[6-sulfo-naphthyl-(2)-esters] (s. o.) mit konz. alkoh. Kali (L., S., *J. pr.* [2] **41**, 223). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2C_{20}H_{12}O_6S_4$. Krystallinische Masse. — $PbC_{20}H_{12}O_6S_4$. Amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7), β**-Naphtholsulfonsäure F,** β**-Naphthol-**δ**-monosulfonsäure** $C_{10}H_8O_4S$ = HO_3S—[Naphthalinring]—OH.

B. Bildet sich neben Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) bei 2—3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. β-Naphthol mit 0,7 Tln. 100%iger Schwefelsäure auf 100—105° [nachgewiesen durch Überführung in Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7)] (GREEN, *Soc.* **55**, 37; *B.* **22**, 724). Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1923) durch Diazotieren und Verkochen mit Schwefelsäure (BAYER, DUISBERG, *B.* **20**, 1431). Beim Erhitzen von Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (S. 216) mit Natronlauge (BA., DU.; WEINBERG, *B.* **20**, 2907; vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 42112; *Frdl.* **1**, 376). Wendet man das letztgenannte Verfahren statt auf reine Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) auf das durch Sulfurierung von Naphthalin entstehende Gemisch von Naphthalindisulfonsäuren an, so kann man das Gemisch der Naphtholsulfonsäuren durch fraktionierte Fällung der Natriumsalze zerlegen (C. & Co., D. R. P. 45221; *Frdl.* **2**, 246). — Wasserhaltige Nadeln (aus starker Salzsäure). F: 89° (W.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (W.). Die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert blau (BA., DU.). $FeCl_3$ färbt neutrale Lösungen dunkelblau (C. & Co., D. R. P. 42112; *Frdl.* **1**, 377). — Zersetzt sich bei 150° unter Verkohlung (W.). Wird von salpetriger Säure in 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 333) übergeführt (W.). Erhitzt man 1 Tl. Natriumsalz mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure ca. 12 Stdn. auf 120°, so entsteht Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) (S. 289) (W.; C. & Co., D. R. P. 44079; *Frdl.* **2**, 246) und daneben je nach den Bedingungen mehr oder weniger Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) (S. 291) (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1206). Erhitzt man 1 Tl. Natriumsalz mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) mehrere Stunden auf 80—90°, so entsteht ausschließlich Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) (DR., K.). Erhitzt man 1 Tl.

Natriumsalz mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) 8 Stdn. auf 120—130°, so entsteht ausschließlich Naphthol-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (S. 292) (Dr., K.). Sulfuriert man dagegen mit Chlorsulfonsäure (1 Tl. naphtholsulfonsaures Natrium mit 3 Tln. Chlorsulfonsäure unter Kühlung mit Eiswasser), so entsteht Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.7) (S. 288) (Dr., K.). Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) gibt beim Erhitzen mit verd. Säuren über 200° β-Naphthol (W.). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) mit PCl_5 auf 165° entstehen 2.7-Dichlor-naphthalin (Ba., Du.) und als Hauptprodukt ein Phosphorsäureester des 7-Chlor-naphthols-(2) [Blättchen. F: 215°] (W.). Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Autoklaven auf über 200° entsteht Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1923) (Ba., Du.; W.). Diese Umwandlung gelingt schon bei niedrigerer Temperatur durch Erhitzen der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) mit Ammoniumsulfitlösung und Ammoniak (Bucherer, *J. pr.* [2] **70**, 357). Das Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) gibt mit Natriumamid und Naphthalin bei 230° 7-Amino-naphthol-(2) neben Isomeren, darunter 5-Amino-naphthol-(2) (Syst. No. 1858) (Sachs, *B.* **39**, 3017, D. R. P. 173522; *C.* **1906** II, 931). Beim Schmelzen mit NaOH entsteht 2.7-Dioxy-naphthalin (G. Schultz, *B.* **20**, 3161). Beim Erhitzen mit Schwefel und Natriumsulfid auf 140—260° entsteht ein brauner bis braunschwarzer Baumwollfarbstoff (Bayer & Co., D. R. P. 95918; *C.* **1898** II, 688). — Verwendung der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) als Azokomponente: Höchster Farbw., D. R. P. 86937; *Frdl.* **4**, 689. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit KBr + $KBrO_3$ in schwefelsaurer Lösung: Vaubel, *Ch. Z.* **17**, 1265; *Fr.* **33**, 92. — $NaC_{10}H_7O_4S + 2^1/_2H_2O$. Große Blätter. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 8 Tle. (W.). — $KC_{10}H_7O_4S + H_2O$. Große Rauten. Leicht löslich in Wasser (W.). — $Mg(C_{10}H_7O_4S)_2 + 5^1/_2H_2O$. Blätter (W.). — $Ba(C_{10}H_7O_4S)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Undeutliche Prismen. Schwer löslich in Wasser (Ba., Du.).

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), [Naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(7) $C_{12}H_{12}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Durch Äthylieren von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Lapworth, *Chem. N.* 71, 206).

Chlorid $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. Tafeln. F: 103° (L.).

Amid $C_{12}H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 172° (L.).

1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_7O_5NS$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(7), S. 333.

NO
HO_3S— —OH

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[1-chlor-7-sulfo-naphthyl-(2)-ester], Äthylxanthogensäure-[1-chlor-7-sulfo-naphthyl-(2)]-ester, [1-Chlor-thionaphthol-(2)-sulfonsäure-(7)]-S-[monothiocarbonsäure-O-äthylester] $C_{13}H_{11}O_4ClS_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_{10}H_5Cl\cdot SO_3H$. *B.* Man diazotiert 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) und versetzt mit Kaliumxanthogenat (Armstrong, Wynne, *Chem. N.* 71, 254). — $KC_{13}H_{10}O_4ClS_3 + H_2O$. Kleine Prismen.

Bis-[1-chlor-7-sulfo-naphthyl-(2)]-disulfid, {Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfid}-disulfonsäure-(7.7') $C_{20}H_{12}O_6Cl_2S_4 = [HO_3S\cdot C_{10}H_5Cl\cdot S—]_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen des Kaliumsalzes des Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[1-chlor-7-sulfo-naphthyl-(2)-esters] (s. o.) mit konz. alkoh. Kali (A., W.). — $K_2C_{20}H_{10}O_6Cl_2S_4 + {}^1/_2H_2O$. Schwer löslich.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8), Croceinsäure, Bayersche Säure, β-Naphthol-α-monosulfonsäure $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) beim Auflösen von β-Naphthol in konz. Schwefelsäure bei mittlerer Temperatur (Armstrong, *B.* **15**, 202, 207; vgl. Bayer & Co., D. R. P. 18027; *Frdl.* **1**, 364), mit besserer Ausbeute, aber in längerer Zeit, wenn die Temperatur 20° nicht übersteigt (Leonhardt & Co., R. Schulz, D. R. P. 33857; *Frdl.* **1**, 375). Entsteht ferner aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) durch Diazotieren und Verkochen mit verd. Säure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 20760; *Frdl.* **1**, 419) oder mit Alkohol (Nietzki, Zübelen, *B.* **22**, 454). Man kocht Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit viel wäßr. Disulfitlösung, behandelt mit Alkali und säuert mit Salzsäure oder Schwefelsäure an (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134401; *C.* **1902** II, 868). Die Trennung der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) von der gleichzeitig entstehenden Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) kann gegründet werden: a) darauf, daß das Natriumsalz der ersten in siedendem 90%igem Alkohol leicht, das der zweiten kaum löslich ist (B. & Co., D. R. P. 18027; *Frdl.* **1**, 364); b) darauf, daß sich die zweite mit sehr vielen Diazoverbindungen leichter als die erste kombiniert (B. & Co., D. R. P. 26231, 30077; *Frdl.* **1**, 368, 371); vgl. ferner zur Trennung: B. & Co., D. R. P. 26673; *Frdl.* **1**, 369; Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel, D. R. P. 32964; *Frdl.* **1**, 374; Leonhardt & Co., R. Schulz,

HO_3S
—OH

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

D. R. P. 33857; *Frdl.* 1, 375. Technische Darstellung: G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, Bd. I [Braunschweig 1926], S. 389. — Geht bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure oberhalb 60° in Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) über (B. & Co., D. R. P. 18027; *Frdl.* 1, 365). Wird von Natriumamalgam in β-Naphthol und SO_2 zerlegt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3031). Wird im Gegensatz zur Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und anderen Isomeren leicht nitriert (B. & Co., D. R. P. 18027; *Frdl.* 1, 365; NIE., Z.). Wenn man das Dinatriumsalz mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf 150—160° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert, so erhält man viel 8-Chlor-naphthol-(2) und wenig 1.7-Dichlor-naphthalin; bei Anwendung von 3 Mol.-Gew. PCl_5 bei 165—170° entsteht vorwiegend 1.7-Dichlor-naphthalin und wenig 8-Chlor-naphthol-(2) (CLAUS, VOLZ, *B.* **18**, 3156). Durch Verschmelzen mit Kali wird 1.7-Dioxy-naphthalin erhalten (EMMERT, *A.* **241**, 371). Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) läßt sich (in Form des Natriumsalzes) durch Erhitzen mit Ammoniak auf 200—250° in Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 1923) überführen (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; *Frdl.* 1, 416; PFITZINGER, DUISBERG, *B.* **22**, 397); diese Umwandlung gelingt mit Ammoniumsulfitlösung und Ammoniak schon bei weit niedrigerer Temperatur (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 358). Schmilzt man das Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit Natriumamid und Naphthalin bei 230°, so entsteht 5-Amino-naphthol-(2) (Syst. No. 1858) neben Isomeren (SACHS, *B.* **39**, 3017). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien wird ein brauner bis braunschwarzer Baumwollfarbstoff erhalten (B. & Co., D. R. P. 95918; *C.* **1898 II**, 688). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Natriumdisulfitlösung und Anilin entsteht N-Phenylnaphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904 I**, 1012). Die Kuppelung der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit diazotiertem Xylidin in konz. Lösung führt zur 1-Xylolazo-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 2160) (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 461); mit diazotierter 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) entsprechend zum Croceinscharlach 3 B (Syst. No. 2160) (BAYER & Co., D. R. P. 18027; *Frdl.* 1, 364). Zur Verwendung der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) als Komponente von Azofarbstoffen vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 167, 249, 251, 255, 259, 313, 320, 321, 324, 384, 420).

Die Salze sind in Wasser viel leichter löslich als jene der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (ARMSTRONG, *B.* **15**, 202; BAYER & Co., D. R. P. 26673; *Frdl.* 1, 370). — $NaC_{10}H_7O_4S$. Glänzende sechsseitige Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CLAUS, VOLZ, *B.* **18**, 3155). — $Na_2C_{10}H_6O_4S$ (bei 110°). Nadeln (aus Alkohol). Äußerst hygroskopisch und in jedem Verhältnis in Wasser löslich (C., V.); leicht löslich in Alkohol (C., V.; B. & Co., D. R. P. 18027; *Frdl.* 1, 364). — $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (C., V.). — $Pb(C_{10}H_7O_4S)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Glänzende Rhomboeder. Löslich in Wasser und wäßr. Alkohol (C., V.). — $PbC_{10}H_6O_4S + PbO$. Gelbe glänzende Kryställchen. Kaum löslich in Wasser (C., V.). — $(HO\cdot Pb)_2C_{10}H_6O_4S$. Rote Krystalle (C., V.).

2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), [Naphthol-(2)-methyläther]-sulfonsäure-(8) $C_{11}H_{10}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Methoxy-naphthalin und SO_3HCl in CS_2, neben 2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) und (nicht isolierter) 2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) (LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 206).

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), [Naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(8) $C_{12}H_{12}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Äthoxy-naphthalin und SO_3HCl in CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur, neben 2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (AMPHLETT, ARMSTRONG, *Chem. N.* **55**, 8; LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 205). Durch Äthylieren von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (L.). — $Ba(C_{12}H_{11}O_4S)_2 + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (AM., AR.).

2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-chlorid, [Naphthol-(2)-methyläther]-sulfonsäure-(8)-chlorid $C_{11}H_9O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. Prismen oder Tafeln. F: 137° (L., *Chem. N.* **71**, 206).

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-chlorid, [Naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(8)-chlorid $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. Große Prismen. F: 93° (L.).

2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-amid, [Naphthol-(2)-methyläther]-sulfonsäure-(8)-amid $C_{11}H_{11}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 153° (L.).

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-amid, [Naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(8)-amid $C_{12}H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 165° (L.).

1-Brom-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_7O_4BrS = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot SO_3H$. *B.* Aus einer Lösung von 25 g Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit 16 g Brom (SMITH, *Soc.* **89**, 1511). — $NaC_{10}H_6O_4BrS + 3H_2O$. Farblose Blättchen (aus Wasser). Färbt sich an der Luft braun. Reagiert nicht mit Diazoniumsalzen.

6-Nitro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_7O_6NS = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Nitro-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 1923) durch Diazotierung und Eintragen des Produktes in kochende verd. Schwefelsäure (JACCHIA, *A.* **323**, 122). — Krystallisiert aus Wasser in hellgelben Prismen mit $4H_2O$; beim Erhitzen auf 150° entweichen $2H_2O$.

Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $NaC_{10}H_6O_6NS + 5$ oder $6H_2O$. Orangerote oder gelbe Nadeln. — $KC_{10}H_6O_6NS$. Orangefarbene Prismen. — $Ba(C_{10}H_6O_6NS)_2 + 6^1/_2H_2O$. Dunkelgelbe Prismen.

x-Nitro-2-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), [x-Nitro-naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(8) $C_{12}H_{11}O_6NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Nitrieren von 2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) (LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 205). — Glänzende Nadeln (aus Salpetersäure).

Chlorid $C_{12}H_{10}O_5NClS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot SO_2Cl$. F: 155° (L.).

Amid $C_{12}H_{12}O_5N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 173,4° (L.).

1.x-Dinitro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8), Croceingelb $C_{10}H_6O_8N_2S = HO \cdot C_{10}H_4(NO_2)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit verd. Salpetersäure (NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* **22**, 455; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 18027; *Frdl.* **1**, 365). — $KC_{10}H_5O_8N_2S$. Lange gelbe Nadeln (N., Z.). — $K_2C_{10}H_4O_8N_2S$. Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich (N., Z.).

β-Naphthol-polysulfonsäuren.

2-Äthoxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), [Naphthol-(2)-äthyläther]-disulfonsäure-(1.6) $C_{12}H_{12}O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Sulfurieren von 2-Äthoxy-naphthalin (LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 206). Das Dichlorid entsteht bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf das Chlorid der 2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) in warmem Chloroform (L.).

SO_3H / $O \cdot C_2H_5$ / HO_3S

Dichlorid $C_{12}H_{10}O_5Cl_2S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. Krystallisiert aus Benzol mit $1^1/_3$ Mol. C_6H_6 und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 51°; die benzolfreie Verbindung schmilzt bei 10° (L.).

Diamid $C_{12}H_{14}O_5N_2S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Nadeln. F: 253—254° (L.).

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.7), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.7) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt das Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) bei 0° in Chlorsulfonsäure ein und läßt einige Stunden stehen (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1206; BAYER & Co., D. R. P. 77596; *Frdl.* **4**, 536). Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.7) (Syst. No. 1924) durch Diazotieren und Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 80° (D., K.). — Die Lösungen der Salze fluorescieren schwach blau (D., K.; B. & Co.). — Beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak und etwas NH_4Cl auf 190° entsteht Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.7) (D., K.; B. & Co.). Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (D., K.; B. & Co.). — Natriumsalz. Feine Nädelchen. Leicht löslich in Wasser (D., K.; B. & Co.). — $K_2C_{10}H_6O_7S_2 + 1^1/_2H_2O$. Derbe Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser (D., K.; B. & Co.). — Bariumsalz. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (D., K.; B. & Co.).

SO_3H / HO_3S / OH

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6), *β*-Naphtholdisulfonsäure R, *β*-Naphthol-*α*-disulfonsäure $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Naphthol-(2)-monosulfonsäure und Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (*β*-Naphtholdisulfonsäure G) aus *β*-Naphthol und rauchender Schwefelsäure bei 100—110° (GRIESS, *B.* **13**, 1956). Entsteht auch aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und Kaliumpyrosulfat bei Gegenwart geringer Menge Schwefelsäure (BAUM, Patentanmeldung B. 4199 [1883]; *Frdl.* **1**, 384). — *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. *β*-Naphthol mit ca. 3 Tln. konzentrierter oder besser rauchender Schwefelsäure 12 Stdn. auf 100—110° (GRIESS; Höchster Farbw., D. R. P. 3229; *Frdl.* **1**, 351, 377) oder mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure 5—6 Stdn. auf 125—150° (Leipziger Anilinfabrik BEYER & KEGEL, D. R. P. 33916; *Frdl.* **1**, 383). Zur Isolierung der R-Säure wurden mehrere Verfahren vorgeschlagen: Man neutralisiert die mit viel Wasser verdünnte und zum Kochen erhitzte Lösung mit $BaCO_3$, und filtriert das sich zunächst abscheidende Bariumsalz der Monosulfonsäure ab; das Filtrat dampft man ein und läßt stehen, bis die gallertartige Masse der Disulfonsäuresalze krystallinisch geworden ist; dann entzieht man dem Gemisch durch kaltes Wasser das Salz der G-Säure, während das der R-Säure ungelöst bleibt (GRIESS). Man führt das Gemisch der Disulfonsäuren R und G in die Natriumsalze über und erhitzt sie mit der 3—4-fachen Menge 80—90-volumprozentigem Alkohol, wobei das G-Salz in Lösung geht, während das R-Salz ungelöst bleibt (Hö. Fa.). Man sättigt die heiße Lösung der beiden Natrium- (oder Calcium-)Salze R und G mit Kochsalz und läßt erkalten, wobei das R-Salz zum

OH / HO_3S / SO_3H

großen Teil rein ausfällt, während das G-Salz mit dem Rest des R-Salzes in Lösung bleibt (L. A. BEY. & KE.; FRIEDLÄNDER, *Frdl.* 1, 384). Eine weitere Methode zur Trennung von R- und G-Säure s. bei der G-Säure. — Zerfließliche seidenglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (GRIESS). Die Salze zeigen in wäßr. Lösung eine blaugrüne Fluorescenz, namentlich auf Zusatz von NH_3 (GRIESS). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* 51, 291. — Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) wird von Natriumamalgam in Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) übergeführt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032). Beim Schmelzen mit NaOH erhält man zunächst 2.3-Dioxy-naphthalinsulfonsäure-(6) (Höchster Farbw., Patentanmeldung F. 4153 [1889]; *Frdl.* 2, 274; FRIEDLÄNDER, ZAKRZEWSKI, *B.* **27**, 761) und dann bei 280—320° 2.3-Dioxy-naphthalin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 57525; *Frdl.* 3, 495). Läßt sich durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Ammoniak auf 200—250° in Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) überführen (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; *Frdl.* 1, 416). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien entstehen braune bis braunschwarze Baumwollfarbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 95918; *C.* **1898** II, 688). Gibt mit Quecksilberchlorid in Gegenwart von Sodalösung eine Verbindung mit „maskiertem" Quecksilber (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 143448; *C.* **1903** II, 403). Gibt mit Phenylhydrazin und siedender Disulfitlösung ein Reaktionsprodukt, aus welchem bei der Einw. von heißer Natronlauge Benzocarbazoldisulfonsäure (s. nebenst. Formel) (Syst. No. 3379) entsteht (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 30). Kuppelung mit diazotiertem Anilin in Gegenwart von Ammoniak führt zu 1-Benzolazo-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Ponceau 2 G, Syst. No. 2160) (Höchster Farbw., D. R. P. 3229; *Frdl.* 1, 377, 379). Kuppelung mit diazotiertem Benzidin: G. SCHULTZ, *B.* 17, 461. Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) ist eine wichtige Komponente bei der Fabrikation von Azofarbstoffen (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* 1, 344); verglichen mit der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) führt sie meist zu röteren Farbtönen und erhielt deshalb die Bezeichnung „R-Säure" (Hö. Fa., D. R. P. 3229; *Frdl.* 1, 377). — R-Säure dient z. B. zur Darstellung von Ponceau 2 R (*Schultz, Tab.* No. 82), Ponceau 4 R (*Schultz, Tab.* No. 83), Echtrot bezw. Bordeaux (*Schultz, Tab.* No. 112, 168), Pigmentscharlach 3 B (*Schultz, Tab.* No. 202), Tuchrot (*Schultz, Tab.* No. 236), Naphtholschwarz B (Syst. No. 2160) (*Schultz, Tab.* No. 272). Über weitere Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 39, 47, 65, 101, 238, 244, 269, 270, 298, 299, 300, 341, 412, 414, 429, 433, 434, 484; vgl. auch CASSELLA & Co., D. R. P. 46134; *Frdl.* 2, 421; BAYER & Co., D. R. P. 157508; *C.* **1905** I, 487. Verwendung der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 148031; *C.* **1904** I, 330. — Quantitative Bestimmung der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) durch Titration mit KBr + $KBrO_3$ in schwefelsaurer Lösung: VAUBEL, *Ch. Z.* 17, 1265; *Fr.* 33, 92.

HO_3S … SO_3H … NH (Formel)

Natriumsalz. Nädelchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol (GRIESS, *B.* 13, 1958). — $BaC_{10}H_6O_7S_2 + 6H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser (GRIESS); 1 Tl. löst sich in 12 Tln. siedenden Wassers (WEINBERG, *B.* **20**, 2911; CASSELLA & Co., D. R. P. 44070; *Frdl.* 2, 247). — Aluminiumsalz („Alumnol"). Weißes Pulver. Fand als Adstringens und Antisepticum Verwendung (Höchster Farbw., D. R. P. 74209; *Frdl.* 3, 988).

2-Äthoxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), [Naphthol-(2)-äthyläther]-disulfonsäure-(3.6) $C_{12}H_{12}O_7S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Äthylieren von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (LAPWORTH, *Chem. N.* 71, 206).

Dichlorid $C_{12}H_{10}O_5Cl_2S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. Tafeln. F: 121° (L.).

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7), β-Naphtholdisulfonsäure F, β-Naphthol-δ-disulfonsäure $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) und Schwefelsäure (WEINBERG, *B.* **20**, 2911; CASSELLA & Co., D. R. P. 44079; *Frdl.* 2, 246). Durch Kochen von Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) mit $10^0/_0$iger Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 78569; *Frdl.* 4, 540). — Die Lösungen der Salze fluorescieren grün (W.; C. & Co.). — Wird durch Erhitzen des Natriumsalzes mit $25^0/_0$igem Ammoniak auf ca. 200° in Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7) übergeführt (CASSELLA & Co., D. R. P. 46711; *Frdl.* 2, 382). Liefert bei der Alkalischmelze 2.7-Dioxy-naphthalinsulfonsäure-(3) (S. 308) (BA. & Co., D. R. P. 56500, 52873, 57166; *Frdl.* 2, 396, 404; 3, 660; vgl. FRIEDLÄNDER, *Ch. Z.* **16**, 1802). Wird durch konz. oder rauchende Schwefelsäure zu Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) und Naphthol-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) sulfuriert (BAYER & Co., Patentanmeldung F. 6991 [1893]; *Frdl.* 4, 540). — Findet Verwendung als Komponente für Azofarbstoffe (vgl. *Schultz, Tab.* No. 402). — $Na_2C_{10}H_6O_7S_2$. Gelbliches

HO_3S … OH, SO_3H (Formel)

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

Pulver (aus Wasser durch Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser; 1 Tl. löst sich in 100 Tln. 80%igem Alkohol (W.). — $BaC_{10}H_6O_7S_2 + 2^1/_2H_2O$. Prismen. 1 Tl. löst sich in 180—185 Tln. siedendem Wasser (W.; C. & Co.).

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.7) (Syst. No. 1924) durch Diazotieren und Kochen mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 77866; *Frdl.* **4**, 595). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin die nicht näher beschriebene N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(6).

HO_3S — OH — SO_3H

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.8), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.8), *β*-Naphtholdisulfonsäure C $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von diazotierter Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.8) mit Wasser (CASSELLA & Co., D. R. P. 65997; *Frdl.* **3**, 444). — Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösungen der Salze zeigen eine rein blaue Fluorescenz (C. & Co.). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin die nicht näher beschriebene N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(5) (BAYER & Co., D. R. P. 77866; *Frdl.* **4**, 595). — Calciumsalz. Derbe Prismen (C. & Co.).

SO_3H — OH — SO_3H

2-Sulfhydryl-naphthalin-disulfonsäure-(4.8), 2-Mercapto-naphthalin-disulfonsäure-(4.8), Thionaphthol-(2)-disulfonsäure-(4.8) $C_{10}H_8O_6S_3 = HS \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Reduktion von Naphthalin-sulfinsäure-(2)-disulfonsäure-(4.8) (S. 421) mit Zinn und Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1152). — $Na_2C_{10}H_6O_6S_3$. Krystalle (aus Wasser).

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (Syst. No. 1924) mit viel wäßr. Disulfitlösung, säuert mit Salzsäure eben an und dampft ein (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134401; *C.* **1902** II, 868).

HO_3S — OH — SO_3H

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8), *β*-Naphthol-*γ*-disulfonsäure (die noch nicht ganz von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) befreite Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) wurde *β*-Naphtholdisulfonsäure G genannt) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (R-Säure) und Naphthol-(2)-monosulfonsäure aus *β*-Naphthol und Schwefelsäure nach GRIESS (*B.* **13**, 1956) und Höchster Farbw. (D. R. P. 3229; *Frdl.* **1**, 377) s. im Artikel Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6), S. 288. Entsteht auch beim Sulfurieren der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 93; *B.* **24** Ref., 708). Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Syst. No. 1924) durch Diazotieren und Zersetzung mit siedender verd. Schwefelsäure (Frankf. Anilinfarbenfabrik GANS & Co., D. R. P. 35019; *Frdl.* **1**, 382). — Zur *Darst.* der reinen Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (*β*-Naphthol-*γ*-disulfonsäure) trägt man 1 Tl. *β*-Naphthol in 5 Tle. auf 0° gekühlte konz. Schwefelsäure ein und steigert im Verlauf von ca. 36 Stdn. die Temperatur auf 60° [als Nebenprodukt entsteht fast ausschließlich Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)]; oder man trägt 1 Tl. *β*-Naphthol in 4 Tle. konz. Schwefelsäure ein, erhitzt 48 Stdn. auf 60° bezw. überläßt die Mischung 8—10 Tage bei 20° sich selbst (Hö. FA., D. R. P. 36491; *Frdl.* **1**, 381); zur Trennung der *γ*-Säure von der R-Säure und sonstigen Beimengungen benutzt man die größere Löslichkeit des Barium- sowie Natriumsalzes der *γ*-Säure oder die geringere Löslichkeit des Kaliumsalzes der *γ*-Säure oder endlich den Umstand, daß die *γ*-Säure mit *α*-Naphthalindiazoniumchlorid, Benzoldiazoniumchlorid usw. nicht sofort kuppelt, während die sie begleitenden Nebenprodukte sofort Farbstoffe liefern, die dann ausgesalzen und abfiltriert werden können, so daß das reine Salz der *γ*-Säure allein in Lösung bleibt (Hö. Fa., D. R. P. 36491; *Frdl.* **1**, 381; SMITH, *Soc.* **89**, 1509). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes der *β*-Naphtholdisulfonsäure G im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 291. — Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) wird von Natriumamalgam in Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) übergeführt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032). Läßt sich in Form der Alkalisalze durch Erhitzen mit Ammoniak auf 200—250° in Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) überführen (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; *Frdl.* **1**, 416). Diese Umwandlung gelingt bei weit niedrigerer Temperatur durch Erhitzen mit Ammoniumsulfitlösung und Ammoniak (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 358). Beim Verschmelzen mit Alkali entsteht zunächst 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (S. 306) (Hö. FA.,

SO_3H — OH — HO_3S

Patentanmeldung F. 4153 [1889]; *Frdl.* **2**, 274; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 62964; *Frdl.* **3**, 497) und dann zwischen 260° und 320° 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 215) (KALLE & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 148; Hö. Fa., D. R. P. 81333; *Frdl.* **4**, 150). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien entstehen braune bis braunschwarze Baumwollfarbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 95918; *C.* **1898** II, 688). Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) gibt beim Kochen mit Disulfit und p-Phenylendiamin N-[4-Amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Syst. No. 1924), mit Disulfit und p-Amino-phenol N-[4-Oxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Syst. No. 1924) (BU., SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 265). Kuppelung mit diazotiertem Anilin in Gegenwart von Ammoniak führt zu 1-Benzol-azo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Orange G, Syst. No. 2160) (Höchster Farbw., D. R. P. 3229; *Frdl.* **1**, 378). — Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) ist eine sehr wichtige Komponente für Azofarbstoffe (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **1**, 344). Sie liefert meist gelbere Farbtöne als die Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) und erhielt deshalb die Bezeichnung „G-Säure" (Hö. Fa., D. R. P. 3229; *Frdl.* **1**, 378). G-Säure dient zur Darstellung von Erika G (*Schultz, Tab.* No. 122), Brillantponceau 4 R (*Schultz, Tab.* No. 169), Diaminscharlach (*Schultz, Tab.* No. 319) sowie einer Reihe anderer Azofarbstoffe (*Schultz, Tab.* No. 38, 113, 227, 270). Ferner findet G-Säure Verwendung für die Darstellung des Diphenylnaphthylmethanfarbstoffes Cyanolgrün bezw. Wollgrün (*Schultz, Tab.* No. 566).

Natriumsalz. Täfelchen oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in verd. Alkohol (GRIESS, *B.* **13**, 1959). — $BaC_{10}H_6O_7S_2 + 8H_2O$. Sehr kleine Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer selbst in stark verd. Alkohol (GRIESS).

2-Äthoxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8), [Naphthol-(2)-äthyläther]-disulfonsäure-(6.8) $C_{12}H_{12}O_7S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Äthylieren von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 206). Das Dichlorid entsteht aus 2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-chlorid und Chlorsulfonsäure in Chloroform (L.).

Dichlorid $C_{12}H_{10}O_5Cl_2S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. Prismen. F: 158° (L.).

2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7), Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) auf 80—90° (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1207). — Alkalische Salzlösungen fluorescieren bläulichgrün (D., K.). $FeCl_3$ färbt die Lösung des Natriumsalzes violett (BAYER & Co., D. R. P. 78569; *Frdl.* **4**, 539). — Liefert bei weiterem Sulfurieren Naphthol-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (D., K.). Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) (D., K.). Beim Erhitzen mit 20%igem Ammoniak und etwas NH_4Cl auf ca. 190° entsteht Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) (Syst. No. 1924) (D., K.). — $Na_3C_{10}H_5O_{10}S_3$ (bei 150°). Krystallpulver (aus Wasser durch Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (D., K.). — Bariumsalz. Undeutlich krystallinisch. Leicht löslich (D., K.).

2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.7), Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 1—2-stdg. Kochen von 1 Tl. Natriumsalz der Naphthol-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) mit 10 Tln. 10%iger Salzsäure (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1209; BAYER & Co., D. R. P. 78569; *Frdl.* **4**, 538). Aus Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) durch Diazotieren und Kochen mit Schwefelsäure (D., K.). — Alkalische Salzlösungen fluorescieren stark blaugrün (D., K.). $FeCl_3$ färbt die Lösung des Natriumsalzes violett (BA. & Co., D. R. P. 78569; *Frdl.* **4**, 539). — Liefert beim Verschmelzen mit Ätzalkalien 2.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (S. 309) (BAYER & Co., Patentanmeldung F. 7243 [1893]; *Frdl.* **4**, 603). Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) (D., K.). Setzt sich mit mineralsauren Salzen der Bisdiazoverbindungen der Diphenylreihe zu schwerlöslichen Salzen um (BAYER & Co., D. R. P. 92169; *Frdl.* **4**, 684). — $Na_3C_{10}H_5O_{10}S_3$ (bei 160°). Feine Nädelchen. Schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Salzsäure und Kochsalzlösung, unlöslich in Alkohol (D., K.; BA. & Co., D. R. P. 78569; *Frdl.* **4**, 539). — Bariumsalz. Gallertartig. Schwer löslich (D., K.; BA. & Co., D. R. P. 78569; *Frdl.* **4**, 539).

2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8), Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel. *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. β-Naphthol mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure auf 70—80°, gibt dann noch 2 Tle. H_2SO_4 hinzu und erhitzt längere Zeit auf 120°; endlich fügt man 2 Tle. rauchende Schwefelsäure (mit 40% SO_3) hinzu und

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

erwärmt längere Zeit auf 150° oder man erhitzt 1 Tl. β-Naphthol mit 4—5 Tln. rauchender Schwefelsäure (mit 20% SO_3) auf 140—160° so lange, bis eine Probe nach Zusatz von Ammoniak eine grün fluorescierende Lösung liefert und mit Diazoxylol in alkal. Lösung Kuppelung nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit eingeht; das Reaktionsprodukt verarbeitet man dann in der üblichen Weise auf das Natriumsalz (LEVINSTEIN, *B.* **16**, 462; LIMPACH, *B.* **16**, 726; Höchster Farbw., D. R. P. 22038; *Frdl.* **1**, 387). — Die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert rein grün (Hö. Fa.), gelbgrün (NIETZKI, *Ch. Z.* **15**, 297). $FeCl_3$ färbt die Lösung des Natriumsalzes tiefviolett (BAYER & Co., D. R. P. 78569; *Frdl.* **4**, 539). — Läßt sich durch Erhitzen mit Ammoniak in Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) überführen (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; *Frdl.* **1**, 416). Wird bei der Natronschmelze zunächst in ein Gemisch der 1.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (?) (S. 306) und 2.3-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7) (?) (S. 308) umgewandelt; setzt man die Natronschmelze länger fort, so resultiert als einheitliches Produkt 1.6.7-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (S. 312) (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 527). — Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen (*Schultz, Tab.* No. 170, 228).

2-Oxy-naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7), Naphthol-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) $C_{10}H_8O_{13}S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) allmählich mit rauchender Schwefelsäure (mit 40% SO_3) auf 120—130° und erhält bei dieser Temperatur 8 Stdn. lang (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1208). — Alkalische Salzlösungen fluorescieren stark bläulichgrün. — Liefert bei nicht zu langem und nicht zu starkem Erhitzen mit Ammoniak Naphthylamin-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7). Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7). — $Na_4C_{10}H_4O_{13}S_4$ (bei 150°). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Bariumsalz. Sandiger Niederschlag. Sehr wenig löslich auch in siedendem Wasser.

SO₃H / HO₃S—, —OH / HO₃S—, —SO₃H

e) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

1. Sulfonsäuren des 4-Oxy-diphenyls $C_{12}H_{10}O = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 674).

4-Oxy-diphenyl-sulfonsäure-(4′) $C_{12}H_{10}O_4S = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben 4.4′-Dioxy-diphenyl beim Schmelzen von Diphenyl-disulfonsäure-(4.4′) mit Kali (LATSCHINOW, *Ж.* **5**, 54). Bei vorsichtigem Erwärmen von 1 Tl. 4-Oxy-diphenyl mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure entsteht viel 4-Oxy-diphenyl-disulfonsäure-(4′.x) neben einer kleineren Menge der Monosulfonsäure; man entfernt den größten Teil der freien Schwefelsäure durch $BaCO_3$ oder $PbCO_3$ und versetzt das Filtrat mit K_2CO_3; beim Verdunsten der Lösung krystallisiert zunächst das Salz der Monosulfonsäure (LATSCHINOW, *Ж.* **5**, 53; *B.* **6**, 194). — Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser und absol. Alkohol, etwas leichter in 40%igem Alkohol. Das Kalium-, Calcium- und Bariumsalz scheiden sich in Nadeln, Blättchen oder gelatinösen Massen aus. Die Säure bildet sehr leicht basische Salze, $Me_2C_{12}H_8O_4S$, die in Wasser ganz unlöslich sind. Mit Eisenchlorid geben die Salze keine Färbung. — $KC_{12}H_9O_4S + H_2O$. Blättchen. Zerfällt bei der trocknen Destillation in das Kaliumsalz der 4-Oxy-diphenyl-disulfonsäure-(4′.x) und 4-Oxy-diphenyl. — $Cu(C_{12}H_9O_4S)_2 + 2KC_{12}H_9O_4S + 6H_2O$. Hellgrüne Blättchen. Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $CuSO_4$ dargestellt. — $Ca(C_{12}H_9O_4S)_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Ba(C_{12}H_9O_4S)_2 + H_2O$. Haarfeine Nadeln.

4-Oxy-diphenyl-disulfonsäure-(4′.x) $C_{12}H_{10}O_7S_2 = HO\cdot C_{12}H_7(SO_3H)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Bildet sich auch beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Oxy-diphenyl-sulfonsäure-(4′) (LATSCHINOW, *Ж.* **5**, 58; *B.* **6**, 194). — Das Kaliumsalz gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung (Unterschied von der Monosulfonsäure). Es wird durch Kupfer-, Calcium-, Barium- und Bleisalze nicht gefällt, erst auf Zusatz von NH_3 erhält man Niederschläge von basischen Salzen. — $K_2C_{12}H_8O_7S_2 + 1^1/_2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar.

2. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O$.

1. ***Sulfonsäure des 2 oder 3-Oxy-diphenylmethans*** $C_{13}H_{12}O = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 675).

2 oder 3-Oxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(x), [2 oder 3-Benzyl-phenol]-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{12}O_4S = HO\cdot C_{13}H_{10}\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Darstellung von 4-Benzyl-phenol aus Phenol, Benzylchlorid und $ZnCl_2$ entsteht ein öliges Nebenprodukt, in welchem ein isomeres

Benzylphenol vorhanden ist; man löst dieses ölige Produkt in konz. Schwefelsäure, erwärmt einige Stunden, verdünnt dann mit Wasser und neutralisiert mit $BaCO_3$; aus der Lösung wird durch Ätzbaryt die Sulfonsäure des 4-Benzyl-phenols als basisches Bariumsalz ausgefällt; das Filtrat konzentriert man zum Sirup und stellt alsdann mit K_2CO_3 das Kaliumsalz dar (Rennie, *Soc.* **49**, 406). — $KC_{13}H_{11}O_4S + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln.

x-Brom-2 oder 3-oxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(x), x-Brom-[2 oder 3-benzyl-phenol]-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{11}O_4BrS = HO \cdot C_{13}H_9Br \cdot SO_3H$. *B.* Beim Versetzen einer abgekühlten wäßr. Lösung von 6 Tln. Kaliumsalz der [2 oder 3-Benzyl-phenol]-sulfonsäure-(x) mit 3,5 Tln. Brom (Rennie, *Soc.* **49**, 409). — $KC_{13}H_{10}O_4BrS$. Prismen.

x-Nitro-2 oder 3-oxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(x), x-Nitro-[2 oder 3-benzyl-phenol]-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{11}O_6NS = HO \cdot C_{13}H_9(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Vermischen von [2 oder 3-Benzyl-phenol]-sulfonsäure-(x) mit verd. Salpetersäure (Rennie, *Soc.* **49**, 408). — $KC_{13}H_{10}O_6NS$. Hellgelbe Schuppen.

2. ***Sulfonsäuren des 4-Oxy-diphenylmethans*** $C_{13}H_{12}O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 675).

4-Oxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(3), 4-Benzyl-phenol-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{12}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Auflösen von 4-Benzyl-phenol in (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) konz. Schwefelsäure, kurzes Erwärmen der Lösung auf 100° und Verdünnen mit Wasser; durch Äther wird freies Benzyl-phenol entfernt und die Lösung mit NH_3 gesättigt (Rennie, *Soc.* **41**, 34, 220, 226). — Enthält Krystallwasser (R., *Soc.* **41**, 220). Die Säure und ihre Salze werden durch Eisenchlorid violett gefärbt; die Salze sind meist wenig löslich in Wasser (R., *Soc.* **41**, 34). — $NH_4C_{13}H_{11}O_4S + H_2O$. Nadeln (R., *Soc.* **41**, 34). — $KC_{13}H_{11}O_4S$ (R., *Soc.* **41**, 34). — $Ba(C_{13}H_{11}O_4S)_2 + H_2O$. Wird durch Fällen der Alkalisalze mit $BaCl_2$ bereitet; moosförmige Krystalle; gibt mit NH_3 und $BaCl_2$ das basische Salz $BaC_{13}H_{10}O_4S$, das kleine glänzende Krystalle bildet und in Wasser fast unlöslich ist (R., *Soc.* **41**, 34).

SO_3H
CH_2 OH

5-Brom-4-oxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(3), 6-Brom-4-benzyl-phenol-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_4BrS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Versetzen einer Lösung des Kaliumsalzes der 4-Benzyl-phenol-sulfonsäure-(2) mit (1 Mol.-Gew.) Brom (Rennie, *Soc.* **41**, 35, 226). — $KC_{13}H_{10}O_4BrS$. Schuppen.

5-Nitro-4-oxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(3), 6-Nitro-4-benzyl-phenol-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_6NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man das feingepulverte Kaliumsalz der 4-Benzyl-phenol-sulfonsäure-(2) in ein Gemisch gleicher Volume Wasser und konz. Salpetersäure einträgt (Rennie, *Soc.* **41**, 35, 226). — $KC_{13}H_{10}O_6NS$. Gelbe Krystalle. Wenig löslich in Wasser.

4-Oxy-diphenylmethan-disulfonsäure-(x.x), 4-Benzyl-phenol-disulfonsäure-(x.x) $C_{13}H_{12}O_7S_2 = HO \cdot C_{13}H_9(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. 4-Benzyl-phenol mit $1^1/_2$ Tln. konz. Schwefelsäure (Paternò, Filetti, *G.* **3**, 126; *B.* **5**, 757). — Die Säure und ihre Salze sind amorph.

3. Sulfonsäure des 4-Oxy-dibenzyls $C_{14}H_{14}O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

4-Oxy-dibenzyl-sulfonsäure-(4′) (?) $C_{14}H_{14}O_4S = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$(?). *B.* Entsteht beim Schmelzen von Dibenzyl-disulfonsäure-(4.4′) (?) (S. 221) mit Kali bei niedriger Temperatur (Kade, *B.* **7**, 239). — Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem.

f) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O$.

1. ***Sulfonsäure des 2-Oxy-anthracens*** $C_{14}H_{10}O$ (Bd. VI, S. 702).

2-Oxy-anthracen-sulfonsäure-(6), Anthrol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_{10}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von flavanthracendisulfonsaurem Natrium $C_{14}H_8(SO_3Na)_2$ (S. 224) mit 3—4 Tln. KOH, bis die Masse dünnflüssig wird (Schüler, *B.* **15**, 1808). — Das Natriumsalz ist ein gelbes Krystallpulver, das sich in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löst (mit gelbgrüner Fluorescenz). Die saure Lösung fluoresciert bläulich. Gibt beim Schmelzen

OH
HO_3S

mit Kali Flavol (Bd. VI, S. 1033). — $Ba(C_{14}H_9O_4S)_2$ (bei 140°). Gelbe, stark metallglänzende Blättchen.

2. ***Sulfonsäure des 9-Oxy-phenanthrens*** $C_{14}H_{10}O$ (Bd. VI, S. 706).

10-Chlor-9-oxy-phenanthren-disulfonsäure-(x.x) bezw. **10-Chlor-9-oxo-phenanthren-dihydrid-(9.10)-disulfonsäure-(x.x)** $C_{14}H_9O_7ClS_2 = HO\cdot C_{14}H_6Cl(SO_3H)_2$ bezw. $O{:}C_{14}H_7Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus 10-Chlor-9-oxy-phenanthren (Bd. VI, S. 707) durch konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **41**, 4224). — Dunkelbraune Blättchen mit 10 H_2O. Sehr hygroskopisch. — $BaC_{14}H_7O_7ClS_2 + 4^1/_2H_2O$. Dunkelgrüne Blättchen (aus Wasser).

g) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O$.

1. ***Sulfonsäure des 4-Oxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)_2$ (Bd. VI, S. 712).

4-Oxy-triphenylmethan-α-sulfonsäure $C_{19}H_{16}O_4S = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Behandeln der alkoh. Lösung von Fuchson $O{:}C_6H_4{:}C(C_6H_5)_2$ (Bd. VII, S. 520) oder von 4.α-Dioxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1044) mit Natriumdisulfit (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2793). — $NaC_{19}H_{15}O_4S + 3^1/_2H_2O$. Blättchen.

4-Methoxy-triphenylmethan-α-sulfonsäure $C_{20}H_{18}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus α-Chlor-4-methoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 713) und Natriumdisulfit (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2790). — $NaC_{20}H_{17}O_4S + 5H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Färbt sich am Licht rot. Liefert beim Aufkochen mit verd. Säuren α-Oxy-4-methoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1044).

2. ***Sulfonsäure des α-Oxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O = HO\cdot C(C_6H_5)_3$ (Bd. VI, S. 713).

α-Oxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)-methylamid, Triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2)-methylamid $C_{20}H_{19}O_3NS = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Man läßt N-Methyl-saccharin mit Phenylmagnesiumbromid reagieren und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verd. Schwefelsäure (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3267). — Hexagonale Prismen (aus Äther). F: 194—195°; 1 l Äther löst ca. 1 g; in konz. Schwefelsäure rot löslich (S., v. W., L.). Einw. von HCl und von H_2SO_4: COBB, FULLER, *Am.* **45** [1911], 607.

α-Oxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)-äthylamid, Triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2)-äthylamid $C_{21}H_{21}O_3NS = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt N-Äthyl-saccharin mit Phenylmagnesiumbromid reagieren und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verd. Schwefelsäure (SACHS, LUDWIG, *B.* **37**, 390; S., v. WOLFF, L., *B.* **37**, 3262). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184—185°; löslich in Alkohol, sonst sehr wenig löslich; löslich in verd. Ätzalkalien; liefert beim Lösen in konz. Schwefelsäure das Sultam $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)_2}{SO_2}>N\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4202) (S., v. W., L., *B.* **37**, 3262).

2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des 1.2-Dioxy-benzols*** $C_6H_6O_2 = (HO)_2C_6H_4$ (Bd. VI, S. 759).

1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(3?), Brenzcatechin-sulfonsäure-(3?) $C_6H_6O_5S = (HO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$[1]. *B.* Aus 1 Tl. Brenzcatechin und 2 Tln. konz. Schwefelsäure bei ca. 10-tägigem Stehen (COUSIN, *Bl.* [3] **11**, 103; *C. r.* **117**, 113; *A. ch.* [7] **13**, 508) oder 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade (C., *A. ch.* [7] **13**, 511). — Sehr zerfließliche Nadeln.

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von GENTSCH, *B.* **43**, 2018, und AUGER, VARY, *C. r.* **173**, 239.

F: 53—54°. Löslich in Alkohol und Wasser. — $KC_6H_5O_5S$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_5O_5S)_2 + 4H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4), Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Alkalischmelze von 3.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 55) (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 137119; *C.* **1903** I, 112) oder der 2-Halogen-phenol-sulfonsäuren-(4) bei Temperaturen über 250° (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 97099; *Frdl.* **5**, 150; *C.* **1898** II, 521). Beim Schmelzen von Phenol-disulfonsäure-(2.4) (S. 250) mit Ätzkali, neben Brenzcatechin (BARTH, v. SCHMIDT, *B.* **12**, 1260). Durch längeres Erhitzen von 2-Oxy-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4) oder von 1-Oxy-2-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4) auf 125° (PAUL, *B.* **39**, 4094). — Krystallinisch, zerfließlich; ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; die Säure und ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine äußerst intensive tiefgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda durch Blau und Violett in Rot übergeht (B., v. SCH.). Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt (B., v. SCH.). — Durch Erhitzen mit Mineralsäuren in wäßr. Lösung unter Druck auf höhere Temperatur (zweckmäßig auf etwa 180—220°) entsteht Brenzcatechin (MERCK, D. R. P. 80817; *Frdl.* **4**, 116). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Ätznatron werden Protocatechusäure und Brenzcatechin erhalten (B., v. SCH.). Das Kaliumsalz gibt mit CH_3I und KOH das Kaliumsalz der Veratrol-sulfonsäure-(4) (S. 296) (P.). — $NaC_6H_5O_5S + H_2O$. Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 150° (B., v. SCH.). — $KC_6H_5O_5S$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in 70%igem Alkohol, schwer in absol. Alkohol (B., v. SCH.). — $Ba(C_6H_5O_5S)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol (B., v. SCH.).

OH
—OH
SO_3H

2-Oxy-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), höherschmelzende Guajacolsulfonsäure $C_7H_8O_5S = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. PAUL, *B.* **39**, 2777, 2781; RISING, *B.* **39**, 3687. — *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Guajacolsulfonsäure (s. u.) beim Behandeln von Guajacol (Bd. VI, S. 768) mit konz. oder rauchender Schwefelsäure zwischen 0° und 140° (RI., *B.* **39**, 3689; vgl. Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 188506; *C.* **1907** II, 1467; P., *B.* **39**, 2775); man zerlegt das Gemisch der Sulfonsäuren, indem man es in die basischen Erdalkalisalze überführt; das Salz der niedrigerschmelzenden Guajacolsulfonsäure ist schwer löslich, das der höherschmelzenden leicht löslich (Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 188506). Durch Behandeln von Acylguajacolen wie Guajacolcarbonat, -acetat oder -benzoat mit Schwefelsäure von 66° Bé mit oder ohne Zusatz von wasserbindenden Mitteln und Verseifen der entstandenen Acylguajacolsulfonsäuren (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 212389; *C.* **1909** II, 569). — Schmilzt wasserfrei bei 106—108°; sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol (RI.). — Geht bei längerem Erhitzen auf 125° in Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) über (P., *B.* **39**, 4094). Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Methyljodid und Ätzkali in methylalkoholischer Lösung entsteht das Kaliumsalz der Veratrol-sulfonsäure-(4) (S. 296); bei 5-stdg. Kochen mit Ätzkali und Äthyljodid in alkoh. Lösung am Rückflußkühler wird 1-Methoxy-2-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4) (S. 296) erhalten (P., *B.* **39**, 2778, 2781).

$KC_7H_7O_5S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser durch Alkohol) (Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 188506), Nadeln oder Tafeln (aus Wasser) (RI.). 65,8 Tle. lösen sich in 100 Tln. Wasser von 20°; ziemlich leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther; gibt mit $FeCl_3$ eine noch intensivere Blaufärbung als das Kaliumsalz der niedrigerschmelzenden Guajacolsulfonsäure (RI.). Wird durch Barium- oder Calciumchlorid in Gegenwart von Ammoniak aus der wäßr. Lösung nicht gefällt (Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 188506). Mit Bleiacetat entsteht keine Fällung; mit Bleiessig entstehen basische Bleisalze von wechselnder Zusammensetzung (RI.). — Ein Salzgemisch, das aus neutralen und basischen Kaliumsalzen der höher- und der niedrigerschmelzenden Guajacolsulfonsäure besteht, wird in der Pharmazie als „Thiocol“ angewandt (Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 188506; RI.). Bei der Kalischmelze eines solchen Salzgemisches entsteht Oxyhydrochinon-1-methyläther (Bd. VI, S. 1088) (BARELL, *Pharm. Ztg.* **1899**, No. 13, S. 111; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 109789; *Frdl.* **5**, 740; HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 809; vgl. auch RI.). Thiocol liefert, mit der äquimolekularen Menge Guajacol der Einwirkung von Phosgen ausgesetzt, Guajacolcarbonatmonosulfonsäure (S. 297); wirkt Phosgen dagegen auf 2 Mol.-Gew. Thiocol in Gegenwart von Alkalien ein, so erhält man Guajacolcarbonatdisulfonsäure (S. 297) (EINHORN, D. R. P. 203754; *C.* **1908** II, 1753). Verhalten des Thiocols im Organismus: KNAPP, SUTER, *A. Pth.* **50**, 339.

1-Oxy-2-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), niedrigerschmelzende Guajacolsulfonsäure $C_7H_8O_5S = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. PAUL, *B.* **39**, 2777.

— *B.* Neben der höherschmelzenden Guajacolsulfonsäure (S. 295) beim Behandeln von Guajacol mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure zwischen 0° und 140° (RISING, *B.* **39**, 3689; vgl. Chem. Fabr. VON HEYDEN, D. R. P. 188506; *C.* **1907** II, 1467; TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2019); man isoliert die niedrigerschmelzende Guajacolsulfonsäure in Form ihres schwerlöslichen basischen Erdalkalisalzes (Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 188506). — Schmilzt wasserfrei bei 97—98°; zieht an der Luft Feuchtigkeit an und bildet dann krystallwasserhaltige Tafeln, die bei 42° schmelzen; sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol; gibt mit Eisenchlorid eine schwache blauviolette Färbung (RI.). — Geht bei längerem Erhitzen auf 125° in Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) über (P., *B.* **39**, 4094). Das Kaliumsalz liefert beim Versetzen seiner 10⁰/₀igen wäßr. Lösung mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther (Bd. VI, S. 791) (Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 188506; vgl. KÜHLING, *B.* **38**, 3008). Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Methyljodid und KOH in methylalkoholischer Lösung entsteht das Kaliumsalz der Veratrol-sulfonsäure-(4) (s. u.); bei 5-stdg. Kochen mit Ätzkali und Äthyljodid in alkoh. Lösung am Rückflußkühler erhält man 2-Methoxy-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4) (s. u.) (P., *B.* **39**, 2778, 2781).

$KC_7H_7O_5S$. Prismen. 13,6 Tle. lösen sich in 100 Tln. Wasser von 20°; leicht löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung; mit Bleiacetat entsteht eine Fällung von basischem Bleisalz (RI.). Mit Calcium- und Bariumchlorid entstehen Fällungen von basischen Erdalkalisalzen (Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 188506). — Basisches Kaliumsalz. Krystalle mit 2 Mol. H_2O; sehr leicht löslich in Wasser (RI.). — Angaben über das in der Pharmazie als „Thiocol" verwandte Präparat s. bei der höherschmelzenden Guajacolsulfonsäure, S. 295.

1.2-Dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4), Veratrol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_5S = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von Veratrol in der Wärme (GASPARI, *G.* **26** II, 232; PAUL, *B.* **39**, 2778; vgl. auch HOFFMANN-LA ROCHE, D. R. P. 132607; *C.* **1902** II, 314). Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) durch Methyljodid und KOH (P., *B.* **39**, 4094). Das Kaliumsalz entsteht auch beim Kochen des Kaliumsalzes der höher- oder der niedrigerschmelzenden Guajacolsulfonsäure (S. 295) mit Methyljodid und KOH in methylalkoh. Lösung (P., *B.* **39**, 2778). — Die freie Säure krystallisiert in Blättchen (aus Wasser) oder Nadeln (aus verd. Alkohol) mit 2 H_2O (G.). Zersetzt sich oberhalb 100°, ohne zu schmelzen; unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Ligroin, Benzin (G.). — $KC_8H_9O_5S + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 300° unter Zersetzung; sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig (P., *B.* **39**, 2778). — $Ba(C_8H_9O_5S)_2 + 3H_2O$. Rhombische (MILLOSEVICH, *G.* **26** II, 232) Blättchen. Verliert bei 100° 2 H_2O, ist bei 140° wasserfrei und beginnt bei 145° sich zu zersetzen; löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Äther (G.). — $Pb(C_8H_9O_5S)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast ganz unlöslich in absol. Alkohol und absol. Äther (G.).

Brenzcatechinmonoäthylläthersulfonsäure $C_8H_{10}O_5S = HO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Man führt Brenzcatechindiäthyläther (Bd. VI, S. 771) mittels rauchender Schwefelsäure in Brenzcatechindiäthyläthersulfonsäure über und erhitzt diese mit Ätzalkalien unter Druck auf 180—200° (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 132607; *C.* **1902** II, 314). — Zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und in verd. Alkohol. — Beim Erhitzen mit 1- bis 5⁰/₀iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 180° entsteht Brenzcatechinmonoäthyläther, bei stärkerem Erhitzen oder bei Verwendung stärkerer Schwefelsäure daneben noch Brenzcatechin. — $NaC_8H_9O_5S$. Krystalle. Löslich in Wasser im Verhältnis 15:80 bei 15°, schwer löslich in starkem, leichter in verd. Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung. Reduziert Permanganatlösung in der Kälte, Silbernitratlösung beim Erwärmen.

2-Methoxy-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4), Brenzcatechin-methyläther-(2)-äthyläther-(1)-sulfonsäure-(4) $C_9H_{12}O_5S = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen des Kaliumsalzes der niedrigerschmelzenden Guajacolsulfonsäure (s. o.) mit Ätzkali und Äthyljodid in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (PAUL, *B.* **39**, 2781). — Mit PCl_5 entsteht 2-Methoxy-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid (S. 297).

1-Methoxy-2-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4), Brenzcatechin-methyläther-(1)-äthyläther-(2)-sulfonsäure-(4) $C_9H_{12}O_5S = (CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot O)C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Man diazotiert 4-Amino-brenzcatechin-methyläther-(1)-äthyläther-(2) in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit, leitet in die Diazolösung schweflige Säure ein, fügt feuchte Kupferpaste hinzu, nimmt mit Äther auf und dampft den mit Kaliumcarbonatlösung neutralisierten Rückstand der ätherischen Lösung mit H_2O_2 ein (PAUL, *B.* **39**, 2780). Bei 5-stdg. Kochen des Kaliumsalzes der höherschmelzenden Guajacolsulfonsäure (S. 295) mit Ätzkali und Äthyljodid in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (P., *B.* **39**, 2781). — Mit PCl_5 entsteht 1-Methoxy-2-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid (S. 297).

Guajacolcarbonatsulfonsäure $C_{15}H_{14}O_8S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz wurde durch Einw. von Phosgen auf eine Lösung von molekularen Mengen Guajacol und „Thiocol" (S. 295) in 10%iger Kalilauge neben dem Kaliumsalz der Guajacolcarbonatdisulfonsäure von EINHORN (s. u.) erhalten (EINHORN, D. R. P. 203754; *C.* **1908** II, 1753). — Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus verd. Alkohol oder Methylalkohol). Schwer löslich in verd. Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in absol. Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Guajacolcarbonatdisulfonsäure von Einhorn $C_{15}H_{14}O_{11}S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Das Dikaliumsalz wurde durch Einw. von Phosgen auf 2 Mol.-Gew. „Thiocol" (S. 295) bei Gegenwart von Alkalien oder analog wirkenden Basen erhalten (EINHORN, D. R. P. 203754; *C.* **1908** II, 1753). — Kaliumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Methylalkohol, unlöslich in Äthylalkohol; Salzsäure und Schwefelsäure verändern die konz. wäßr. Lösung des Salzes nicht. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Guajacolcarbonatdisulfonsäure von Hoffmann-La Roche & Co. $C_{15}H_{14}O_{11}S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Schwefelsäure von 66° Bé auf Guajacolcarbonat (Bd. VI, S. 776) (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 212389, 215050; *C.* **1909** II, 569, 1604). — Nadeln. Schmilzt bei 115—117° unter Kohlensäureabspaltung; zerfließt an feuchter Luft. In Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich; die wäßr. Lösung gibt mit verd. Eisenchloridlösung keine Färbung. — Beim Erwärmen der wäßr. Lösung spaltet sich Kohlensäure ab. — Kaliumsalz. Nadeln. In Wasser leicht löslich; die wäßr. Lösung gibt erst nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade infolge Bildung der höherschmelzenden Guajacolsulfonsäure eine Färbung mit Eisenchlorid.

1.2-Dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid, Veratrol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_8H_9O_4ClS = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Verreiben des Kaliumsalzes der Veratrolsulfonsäure-(4) mit PCl_5 (PAUL, *B.* **39**, 2778). — Nadeln (aus Äther). F: 76°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Methoxy-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid, Brenzcatechin-methyläther-(2)-äthyläther-(1)-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_9H_{11}O_4ClS = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Methoxy-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4) und PCl_5 (PAUL, *B.* **39**, 2781). — Gelbliche Nadeln. F: 72°.

1-Methoxy-2-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid, Brenzcatechin-methyläther-(1)-äthyläther-(2)-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_9H_{11}O_4ClS = (CH_3 \cdot O)(C_2H_5 \cdot O)C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1-Methoxy-2-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4) und PCl_5 (PAUL, *B.* **39**, 2780). — Nädelchen (aus Äther). F: 102—103°.

1.2-Dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, Veratrol-sulfonsäure-(4)-amid $C_8H_{11}O_4NS = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Veratrol-sulfonsäure-(4)-chlorid durch wäßr. Ammoniak und Alkohol (PAUL, *B.* **39**, 2779). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol) mit 2 H_2O (GASPARI, *G.* **26** II, 234). F: 136° (P.), 136,5—137,5° (G.). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Äther, Petroläther, absol. Alkohol (G.).

N-Acetyl-[1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid], N-Acetyl-[veratrol-sulfonsäure-(4)-amid] $C_{10}H_{13}O_5NS = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Veratrol-sulfonsäure-(4)-amid mit Acetylchlorid am Rückflußkühler (GASPARI, *G.* **26** II, 235). — Nadeln (aus Wasser und verd. Alkohol). F: 140—141°.

2-Methoxy-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, Brenzcatechin-methyläther-(2)-äthyläther-(1)-sulfonsäure-(4)-amid $C_9H_{13}O_4NS = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methoxy-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid (s. o.) durch alkoh. Ammoniak (PAUL, *B.* **39**, 2782). — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). F: 192°.

1-Methoxy-2-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, Brenzcatechin-methyläther-(1)-äthyläther-(2)-sulfonsäure-(4)-amid $C_9H_{13}O_4NS = (CH_3 \cdot O)(C_2H_5 \cdot O)C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Methoxy-2-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid (s. o.) durch wäßr. Ammoniak und Alkohol (PAUL, *B.* **39**, 2781). — Nädelchen (aus Wasser). F: 166°.

1.2-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(3.5), Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5) $C_6H_6O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von 1 Tl. Brenzcatechin mit 5 Tln. rauchender Schwefelsäure (30% Anhydridgehalt) auf 100° (COUSIN, *Bl.* [3] **11**, 104; *C. r.* **117**, 114; vgl. *A. ch.* [7] **13**, 514). Beim Behandeln von Brenzcatechin-sulfonsäure-(3?) (S. 294) oder Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) (S. 295) mit Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 517). Durch Verschmelzen der Salze der Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6) (S. 252) mit Ätzalkalien bei 230—260° (TOBIAS, D. R. P. 81210; *Frdl.* **4**, 118). — Krystallinische

OH
OH
HO_3S SO_3H

Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; gibt mit $FeCl_3$ eine blaugrüne Färbung (C., *A. ch.* [7] **13**, 515). — Durch 10—15-stdg. Erhitzen einer konz. wäßr. Lösung des Natriumsalzes auf 200—215° wird Brenzcatechin erhalten (T., D.R.P. 81209; *Frdl.* **4**, 117). — $K_2C_6H_4O_8S_2 + H_2O$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser durch Alkohol). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (C., *A. ch.* [7] **13**, 515). — Bariumsalz. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, besser in heißem, unlöslich in Alkohol (C., *A. ch.* [7] **13**, 516).

2. ***Sulfonsäuren des 1.3-Dioxy-benzols*** $C_6H_6O_2 = (HO)_2C_6H_4$ (Bd. VI, S. 796).

1.3-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4), Resorcin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vermischen von Resorcin mit der äquimolekularen Menge Schwefelsäure von 66° Bé in der Kälte (DARZENS, DUBOIS, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [5] **26**, 57; *Bl.* [3] **7**, 713). Beim Schmelzen von 1 Tl. des Kaliumsalzes der Resorcin-disulfonsäure-(4.6) mit 4 Tln. Ätzkali bis zum Eintritt einer starken Wasserstoffentwicklung; man neutralisiert die Schmelze mit Essigsäure, fällt die unveränderte Resorcindisulfonsäure durch überschüssigen Baryt aus, leitet dann CO_2 ein und fällt endlich die Monosulfonsäure durch Bleiessig (H. FISCHER, *M.* **2**, 337; *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **83** II, 1066). — Beim Schmelzen mit Kali entsteht Resorcin (DA., DU.). Beim Behandeln mit Phthalsäureanhydrid bei 180° bildet sich Fluorescein (DA., DU.). — $KC_6H_5O_5S + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (DITSCHEINER, *M.* **2**, 338; *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **83** II, 1067; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 335). — $Ba(C_6H_5O_5S)_2$. Krystalle. Sehr hygroskopisch; löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (DA., DU.).

OH, OH, SO_3H

x-Jod-resorcin-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_5IS = (HO)_2C_6H_2I \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Resorcin-sulfonsäure-(4) und Jod analog der Bildung der 2 oder 5-Jod-resorcin-disulfonsäure-(4.6) (S. 299) (H. FISCHER, *M.* **2**, 340; *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **83** II, 1069). — $KC_6H_4O_5IS + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol.

x.x-Dijod-resorcin-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_5I_2S = (HO)_2C_6HI_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Resorcinsulfonsäure (dargestellt aus Resorcin und H_2SO_4) (s. o.) mit Jod und Jodsäure (DARZENS, DUBOIS, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [5] **26**, 57; *Bl.* [3] **7**, 713). — $KC_6H_3O_5I_2S$. Krystallpulver. Löslich in 5 Tln. Wasser bei 15°, löslich in Alkohol, Äther, Alkalien.

6-Nitro-resorcin-sulfonsäure-(4) (?) $C_6H_5O_7NS = (HO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 15 g 4-Nitro-resorcin (Bd. VI, S. 823) mit 13,7 ccm konz. Schwefelsäure auf 80—90°, neben 4.4'- oder 6.6'-Dinitro-3.3'-dioxy-diphenyläther (Bd. VI, S. 825) (HAZURA, *M.* **4**, 610; H., JULIUS, *M.* **5**, 188). — Gelblichweiße Schuppen. F: 124—125°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol (H.). — Liefert mit Brom in essigsaurer oder wäßr. Lösung 2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin (Bd. VI, S. 826) (H.). — $Ba(C_6H_4O_7NS)_2 + 4H_2O$. Schwefelgelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (H.). — $BaC_6H_3O_7NS + 2H_2O$. Citronengelbe Schuppen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser (H.). — $Ba_3(C_6H_2O_7NS)_2 + 10H_2O$. Blutrote Nadeln. Unlöslich in Wasser (H.).

1.3-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(5), Resorcin-sulfonsäure-(5) $C_6H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BARTH, v. SCHMIDT, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **79** II, 641; *B.* **12**, 1267. — *B.* Beim Erhitzen von Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) (S. 227) oder von Phenol-disulfonsäure-(3.5) (S. 252) mit Ätzkali auf 240° (SENHOFER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **78** II, 681; *J.* **1879**, 749). — Nadeln (aus Wasser) mit $1H_2O$; zerfließt rasch an der Luft; wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (SE.). — $KC_6H_5O_5S + 2H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°; F: 280°; leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol (SE.). — $Ba(C_6H_5O_5S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (SE.). — $Zn(C_6H_5O_5S)_2 + 13^1/_2H_2O$. Prismen. Verliert bei 100° $8H_2O$ und weitere $3H_2O$ bei 190°; sehr leicht löslich in Wasser (SE.). — $Pb(C_6H_5O_5S)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Verliert bei 120° $3H_2O$; sehr leicht löslich in Wasser (SE.).

OH, HO_3S, OH

x.x-Dichlor-resorcin-sulfonsäure-(x) $C_6H_4O_5Cl_2S = (HO)_2C_6HCl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Auflösen des Anhydrids (s. u.) in Kaliumcarbonatlösung und Zerlegen des Kaliumsalzes mit Salzsäure (REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 334). — Pulver (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol. — Zerfällt beim Behandeln mit SO_2Cl_2 wieder in [x.x-Dichlor-resorcin-sulfonsäure-(x)]-anhydrid und Wasser. — $Ba(C_6H_3O_5Cl_2S)_2$. Unlösliches Pulver.

[x.x-Dichlor-resorcin-sulfonsäure-(x)]-anhydrid $C_{12}H_6O_9Cl_4S_2$ = $(HO)_2 \cdot C_6HCl_2 \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6HCl_2(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. x.x-Dichlor-resorcin (Bd. VI, S. 820) in 4 Tle. SO_2Cl_2 (REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 332). — Säulen. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, dabei in x.x-Dichlor-resorcin-sulfonsäure-(x) übergehend.

1.3-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(4.6), Resorcin-disulfonsäure-(4.6) $C_6H_6O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **37**, 725. — *B.* Durch Eintragen von 22 g Resorcin in 150 g rauchende Schwefelsäure (D: 1,875) unter Erwärmen auf dem Wasserbad (K., DE PAY, *B.* **37**, 725, 726; vgl. PICCARD, HUMBERT, *B.* **9**, 1480; TEDESCHI, *B.* **12**, 1267; MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 2037; H. FISCHER, *M.* **2**, 331). — Zerfließliche Nadeln mit 2 H_2O (über Schwefelsäure getrocknet); zersetzt sich schon bei 100°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (T.); fast unlöslich in kalter konz. Schwefelsäure (PI., HU., *B.* **9**, 1480). Die wäßr. Lösung wird von Eisenchlorid rubinrot gefärbt (T.). — Brom bewirkt schon in der Kälte Spaltung in Schwefelsäure und 2.4.6-Tribrom-resorcin (Bd. VI, S. 822) (PI., HU., *B.* **9**, 1482). Bei längerem Digerieren mit Jod in wäßr.-alkoh. Lösung bei 100° entsteht 2 oder 5-Jod-resorcin-disulfonsäure-(4.6) (s. u.) (H. F.). Läßt sich durch Einw. von Salpetersäure je nach den Bedingungen in (als solche nicht isolierte) 2-Nitro-resorcin-disulfonsäure-(4.6) (K., DE PAY, *B.* **37**, 726; D. R. P. 145190; *C.* **1903** II, 973) bezw. in 2.4.6-Trinitro-resorcin (MERZ, ZET.) überführen. Beim Eintröpfeln einer Lösung von 20 g Kaliumnitrit in ca. 50 ccm Wasser in eine mit 15 ccm Eisessig angesäuerte Lösung von 100 g des Kaliumsalzes der Resorcin-disulfonsäure-(4.6) in etwa 400 ccm Wasser bildet sich 2-Nitroso-resorcin-disulfonsäure-(4.6) bezw. 3-Oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)-disulfonsäure-(4.6) (S. 348) (ULZER, *M.* **9**, 1127; vgl. H. F.). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 200° entsteht Resorcin-trisulfonsäure-(2.4.6) (S. 300) (PI., HU., *B.* **10**, 182). Gibt beim Schmelzen mit Kali oder Natron zuerst Resorcin-monosulfonsäure und dann eine kleine Menge Phloroglucin (H. F.; vgl. T.). Das Natriumsalz gibt in wäßr. Lösung beim Kochen mit Quecksilberoxyd eine leicht lösliche, durch Alkalien nicht zerlegbare metallorganische Verbindung (A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, D. R. P. 132660; *C.* **1902** II, 82).

OH
HO_3S — ⬡ — OH
SO_3H

$Na_2C_6H_4O_8S_2 + H_2O$ (H. F.). Monoklin prismatisch (DITSCHEINER, *M.* **2**, 334; *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **83** II, 1063; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 343). — $K_2C_6H_4O_8S_2 + H_2O$. Nadeln (aus heiß gesättigter Lösung). Monoklin prismatisch (DI.; v. LANG, *B.* **12**, 1270; *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **102** IIa, 885; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 343). Verliert das Krystallwasser bei 130° (T.). Luftbeständig; leicht löslich in warmem Wasser (H. F.), unlöslich in Alkohol; die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rot (T.). — $K_2C_6H_4O_8S_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus kalter Lösung); verliert an trockner Luft $3H_2O$ (H. F.). — $CuC_6H_4O_8S_2 + 10H_2O$. Blaugrüne Krystalle. Triklin pinakoidal (DI.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 344). Verliert an der Luft teilweise das Krystallwasser; zersetzt sich bei 170° (H. F.). — $BaC_6H_4O_8S_2 + 3^1/_2H_2O$ (H. F.; vgl. T.). Krystalle. Monoklin prismatisch (DI.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 344). Leicht löslich in heißem Wasser (H. F.). Zersetzt sich beim Aufbewahren (T.). — $Ba_2C_6H_2O_8S_2$ + aq. Nadeln mit $4H_2O$ (H. F.), Krystalle mit $5H_2O$ (PI., HU., *B.* **9**, 1481). Unlöslich in Wasser (H. F.). — $Pb_2C_6H_2O_8S_2 + 4H_2O$. Schuppen. Unlöslich in Wasser (H. F.).

2 oder 5-Jod-resorcin-disulfonsäure-(4.6) $C_6H_5O_8IS_2$ = $(HO)_2C_6HI(SO_3H)_2$. *B.* Man verreibt 30 g des Kaliumsalzes der Resorcin-disulfonsäure-(4.6) mit 22 g Jod, gibt 200 bis 300 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser versetzten Alkohol hinzu und digeriert 6 Stdn. bei 100° (H. FISCHER, *M.* **2**, 340; *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **83** II, 1069). — $K_2C_6H_3O_8IS_2$. Nadeln.

2-Nitroso-resorcin-disulfonsäure-(4.6) $C_6H_5O_9NS_2$ = $(HO)_2C_6H(NO)(SO_3H)_2$ ist desmotrop mit 3-Oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)-disulfonsäure-(4.6) $O:C_6H(:N\cdot OH)(OH)(SO_3H)_2$, S. 348.

2-Nitro-resorcin-disulfonsäure-(4.6) $C_6H_5O_{10}NS_2$ = $(HO)_2C_6H(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Nitrieren von Resorcin-disulfonsäure-(4.6) (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **37**, 726). Das Kaliumsalz entsteht bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 2-Nitroso-resorcin-disulfonsäure-(4.6) durch Wasserstoffsuperoxyd in Kalilauge oder durch Kaliumpermanganatlösung (ULZER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **97** IIb, 946, 947; *M.* **9**, 1128, 1129). — Liefert beim Erhitzen mit H_2SO_4 2-Nitro-resorcin (Bd. VI, S. 823) (K., DE P.). — $K_2C_6H_3O_{10}NS_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (K., DE P.). Eisenchlorid bewirkt eine dunkelrote Färbung (U.).

1.3-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(2.5 oder 4.5), Resorcin-disulfonsäure-(2.5 oder 4.5) $C_6H_6O_8S_2 = (HO)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* 3.5-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) (S. 204) wird durch Zinn und Salzsäure in die entsprechende Diaminobenzoldisulfonsäure übergeführt, letztere mit salpetriger Säure behandelt und die entstandene Diazoverbindung mit Wasser verkocht (LIMPRICHT, *B.* **8**, 290). — Leicht lösliche Nadeln. — $BaC_6H_4O_8S_2 + 2H_2O$. Krystalle.

1.3-Dioxy-benzol-trisulfonsäure-(2.4.6), Resorcin-trisulfonsäure-(2.4.6) $C_6H_6O_{11}S_3 = (HO)_2C_6H(SO_3H)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Resorcin-disulfonsäure-(4.6) (S. 299) mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (PICCARD, HUMBERT, *B.* **10**, 182). — Ammoniumsalz. Leicht löslich. Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rotviolette Färbung. — Basisches Calciumsalz. Krystalle. Ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Essigsäure. — $Ba_3(C_6H_3O_{11}S_3)_2 + 3^1/_2H_2O$. Unlöslich in Wasser und Salzsäure. — Bleisalz. Krystalle. In Essigsäure löslich.

3. ***Sulfonsäuren des 1.4-Dioxy-benzols*** $C_6H_6O_2 = (HO)_2C_6H_4$ (Bd. VI, S. 836).

1.4-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(2), Hydrochinonsulfonsäure $C_6H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Hydrochinon mit 8 Tln. eines Gemisches aus gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure 3 Stdn. auf 50°, verdünnt dann mit Wasser und sättigt kochend heiß mit $BaCO_3$ (SEYDA, *B.* **16**, 688, 693; vgl. HESSE, *A.* **114**, 301). — Zerfließliche körnige Krystalle; mit Eisenchlorid gibt die freie Säure eine vorübergehend blaue Färbung, das Bariumsalz eine tiefblaue (namentlich in alkoh. Lösung beständige) Färbung, die beim Erwärmen gelblichgrün und dann tiefbraun wird (S.). — Die Lösung des Bariumsalzes reduziert Silber- und Quecksilbersalze (S.). Gibt beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak auf 180° Hydrochinon (S.). — $KC_6H_5O_5S$. Monokline (BODLÄNDER, *B.* **16**, 690) Krystalle (aus Wasser) von säuerlich bitterem Geschmack (S.). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol; wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol nicht gefällt (S.). — $Ba(C_6H_5O_5S)_2$. Amorphes Pulver; leicht löslich in warmem Wasser; wird aus der wäßrigen Lösung nicht durch Alkohol gefällt (S.). — $Zn(C_6H_5O_5S)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 135°; zersetzt sich oberhalb 140°; leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (S.).

OH
SO₃H
OH

Trichlorhydrochinonsulfonsäure $C_6H_3O_5Cl_3S = (HO)_2C_6Cl_3 \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Auflösen von Trichlorchinon (Bd. VII, S. 634) in einer erwärmten Lösung von Kaliumsulfit; beim Erkalten scheidet sich das trichlorhydrochinonsulfonsaure Salz zunächst aus, während in der Mutterlauge eine Verbindung zurückbleibt, die durch Kochen mit Kalilauge in 2.5-Dioxy-chinon-disulfonsäure-(3.6) (Euthiochronsäure) (S. 353) übergeht (GRAEBE, *A.* **146**, 55, 59). — Die freie Säure krystallisiert in zerfließlichen Nadeln; ist leicht löslich in Alkohol und Äther und wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. — $KC_6H_2O_5Cl_3S + H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 110—120°. In heißem Wasser sehr löslich, etwas weniger in kaltem, leicht löslich in Alkohol. Reduziert Silbernitratlösung. Geht bei längerem Stehen mit Kalilauge an der Luft in das Trikaliumsalz der 6-Chlor-2.5-dioxy-chinon-sulfonsäure-(3) (S. 353) über.

1.4-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(x.x) von Hesse, α-Hydrochinondisulfonsäure $C_6H_6O_8S_2 = (HO)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Übergießen von Chinasäure (Bd. X, S. 535) mit rauchender Schwefelsäure (HESSE, *A.* **110**, 195). — Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; bildet nur neutrale Salze; die freie Säure sowie die in Wasser löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung (H.). — Die Salze reduzieren Silbernitratlösung (H.). Beim Erhitzen mit Phthalsäure und Schwefelsäure entsteht Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 973). — Ammoniumsalz. Krystalle (H.). — $K_2C_6H_4O_8S_2 + 1^1/_2H_2O$. Prismen. Verliert bei 150° das Krystallwasser; leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (H.). — $CaC_6H_4O_8S_2 + 3H_2O$. Krystalle (H.). — $BaC_6H_4O_8S_2 + 4H_2O$. Prismen. Unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in siedendem Wasser (H.). — $PbC_6H_4O_8S_2 + Pb(OH)_2$. Mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser und Essigsäure (H.).

1.4-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(x.x) von Graebe, β-Hydrochinondisulfonsäure $C_6H_6O_8S_2 = (HO)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von thiochronsaurem Kalium (S. 302) mit Wasser im geschlossenen Rohr auf ca. 140° (GRAEBE, *A.* **146**, 43, 52). Durch Sulfurierung von

Hydrochinon (SEYDA, *B.* **16**, 690; KAUFFMANN, *B.* **40**, 840; HANTZSCH, *B.* **40**, 3537). Das Kaliumsalz entsteht, wenn man in eine Lösung von 100 g Kali in 400 g Wasser 32 g Schwefeldioxyd einleitet, 11 g Hydrochinon einträgt und allmählich mit 50 g Quecksilberchlorid in 1 l Wasser versetzt, vom ausgeschiedenen Quecksilber abfiltriert, mit konz. Salzsäure ansäuert und einengt (K., *B.* **40**, 4550). — Nadeln (aus Eisessig). Zerfließlich (GR.; S.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, leicht in heißem, schwer in kaltem Eisessig (K., *B.* **40**, 841), kaum löslich in Äther (GR.). Über die Fluorescenz der Säure und ihrer Salze in Lösung vgl. K., *B.* **40**, 841, 4547; **41**, 4422; HANTZSCH, *B.* **40**, 3536; **41**, 1214. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Säure und ihrer Salze blau (GR.). — Das Kaliumsalz reduziert bei Siedehitze die Lösungen von Silbernitrat und Quecksilberchlorid (GR.). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Hydrochinon (S.). Beim Erhitzen mit Phthalsäure und Schwefelsäure wird Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) erhalten (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 973). — $K_2C_6H_4O_8S_2 + 4H_2O$. Säulen (aus Wasser). Wird bei 100° (K., *B.* **40**, 841), 130° (S.) oder schon beim Stehen über konz. Schwefelsäure (GR.) wasserfrei. Sehr löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem; unlöslich in Alkohol (GR.). — Calciumsalz. Tafeln (GR.). — $BaC_6H_4O_8S_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln (aus konz. Lösung) oder tafelförmige Prismen (aus verd. Lösung). Verliert das Krystallwasser bei 160°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, unlöslich in Alkohol (S.). — $ZnC_6H_4O_8S_2 + 6H_2O$. Nadeln oder Säulen. Verliert das Krystallwasser bei 170°; leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (S.). — $PbC_6H_4O_8S_2 + 3Pb(OH)_2$ (?). Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Essigsäure (S.).

1.4-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(x.x) von Wilsing, γ-Hydrochinondisulfonsäure $C_6H_6O_8S_2 = (HO)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Man behandelt p-Amino-phenol-disulfonsäure-(x.x) mit salpetriger Säure und erwärmt die erhaltene Diazoverbindung mit Wasser (WILSING, *A.* **215**, 239). — Die freie Säure krystallisiert nicht. Die Lösung der Säure sowie die des Kaliumsalzes wird durch Eisenchlorid violett gefärbt und reduziert sofort Silbersalzlösung. — $K_2C_6H_4O_8S_2 + H_2O$. Gelbrote Krusten. Leicht löslich in Wasser.

1.4-Dimethoxy-benzol-disulfonsäure-(x.x), Hydrochinondimethyläther-disulfonsäure-(x.x) $C_8H_{10}O_8S_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Hydrochinondimethyläther (Bd. VI, S. 843) mit überschüssiger konz. Schwefelsäure auf 125° (KARIOF, *B.* **13**, 1673). — Zerfließliche Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, so gut wie unlöslich in Äther. Die Salze sind leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und werden durch Eisenchlorid tief violettblau gefärbt. — $(NH_4)_2C_8H_8O_8S_2$ (bei 100° im Vakuum getrocknet). Prismen (aus Wasser). — $K_2C_8H_8O_8S_2$ (bei 100° im Vakuum getrocknet). Tafeln. — $BaC_8H_8O_8S_2$ (bei 100° im Vakuum getrocknet). Amorph. — $ZnC_8H_8O_8S_2$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser).

3.6-Dichlor-hydrochinon-disulfonsäure-(2.5) $C_6H_4O_8Cl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht beim Eintragen von Tetrachlorchinon (Bd. VII, S. 636) in eine erwärmte verd. Lösung von Kaliumdisulfit, neben thiochronsaurem Kalium (HESSE, *A.* **114**, 324, 327; GREIFF, *Z.* **1863**, 341, 377; *J.* **1863**, 392; GRAEBE, *A.* **146**, 39). — Die freie Säure zersetzt sich beim Eindampfen; die Säure und ihre löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung (HE.). — Beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit einer wäßr. Lösung von Kaliumnitrit auf dem Wasserbade entsteht das Kaliumsalz der 6-Nitro-2.5-dioxy-chinon-sulfonsäure-(3) (S. 353) (NIETZKI, HUMANN, *B.* **38**, 454). Beim Kochen mit Alkalien gehen die Salze unter Sauerstoffaufnahme in euthiochronsaure Salze (S. 353) über (GRAE.; vgl. GREIFF). — $(NH_4)_2C_6H_2O_8Cl_2S_2 + 2H_2O$. Blättchen und Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser und in kochendem Alkohol (HE.). — $K_2C_6H_2O_8Cl_2S_2 + 2H_2O$. Schuppen oder rhombische Blättchen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei; schwer löslich in kaltem Wasser (HE.), löslich in Alkohol (GREIFF). — Bariumsalz. Prismen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (HE.). — $Pb_2C_6O_8Cl_2S_2 + Pb(OH)_2$ (bei 110°). Blaßgelbes Pulver. Leicht löslich in Essigsäure (HE.).

OH
Cl ⌬ SO₃H
HO₃S ⌬ Cl
OH

3.6-Dibrom-hydrochinon-disulfonsäure-(2.5) $C_6H_4O_8Br_2S_2 = (HO)_2C_6Br_2(SO_3H)_2$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht beim Eintragen von Tetrabromchinon (Bd. VII, S. 642) in eine erwärmte verd. Lösung von Kaliumdisulfit (GRAEBE, WELTNER, *A.* **263**, 37). — $K_2C_6H_2O_8Br_2S_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Wasser, gut löslich in Alkohol. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $BaC_6H_2O_8Br_2S_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem, besser in heißem Wasser.

Schwefelsäure-mono-[4-oxy-2.3.5.6-tetrasulfo-phenylester], Monoschwefelsäureester der Hydrochinontetrasulfonsäure, Thiochronsäure $C_6H_6O_{17}S_5$, s. nebenstehende Formel[1]. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von Tetrachlorchinon (Bd. VII, S. 636) in eine konz. Lösung von Kaliumdisulfit (HESSE, *A.* **114**, 313; GREIFF, *Z.* **1863**, 344, 377), oder zweckmäßiger von Kaliumsulfit (GRAEBE, *A.* **146**, 40), weil dann weniger des Kaliumsalzes der 3.6-Dichlor-hydrochinon-disulfonsäure-(2.5) (S. 301) daneben entsteht; man trennt beide Salze durch Schlämmen, da das thiochronsaure Salz viel schwerer als das dichlorhydrochinondisulfonsaure Salz ist (GRAE.). Das Kaliumsalz entsteht auch als Hauptprodukt beim Eintragen von Tetrabromchinon (Bd. VII, S. 642) in eine konz. Lösung von Kaliumsulfit (GRAE., WELTNER, *A.* **263**, 37). — $K_5C_6HO_{17}S_5 + 4H_2O$. Schwefelgelbe Prismen (aus Wasser) (H.). Rhombisch bisphenoidisch (DUPARC, PEARCE, *C.* **1897** I, 1198; vgl. *Groth; Ch. Kr.* **4**, 344). Verliert bei 130° $3H_2O$ (GRAE.). Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol; wird durch Eisenchlorid intensiv braunrot gefärbt; reduziert allmählich Silbernitratlösung (H.; GREIFF). Geht bei raschem Erwärmen auf 200°, beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf ca. 140°, beim Kochen mit Salzsäure, beim Behandeln mit Zinkstaub oder mit Natriumamalgam und Salzsäure in β-hydrochinondisulfonsaures Salz über (GRAE.). Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge entsteht euthiochronsaures Alkali (H.; GREIFF).

Formel: Benzolring mit OH (oben), HO_3S, SO_3H, HO_3S, SO_3H und $O \cdot SO_3H$ (unten).

2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. ***Sulfonsäure des 2.5-Dioxy-1-methyl-benzols*** $C_7H_8O_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 874).

4-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol-disulfonsäure-(3.6), Chlortoluhydrochinondisulfonsäure $C_7H_7O_8ClS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht beim Eintragen von 3.5.6-Trichlor-toluchinon (Bd. VII, S. 651) in eine konz. Lösung von Kaliumdisulfit unter schwachem Erwärmen (BORGMANN, *A.* **152**, 255). — $K_2C_7H_5O_8ClS_2$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, unlöslich in Alkohol.

Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), HO_3S, OH, HO, SO_3H und Cl (unten).

2. ***Sulfonsäure des 3.4-Dioxy-1-methyl-benzols*** $C_7H_8O_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 878).

3.4-Dioxy-1-methyl-benzol-eso-sulfonsäure, Homobrenzcatechinsulfonsäure $C_7H_8O_5S = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelsäure auf Homobrenzcatechin (Bd. VI, S. 878) (COUSIN, *Bl.* [3] **11**, 104; *C. r.* **117**, 114; *A. ch.* [7] **13**, 548, 551). — Zerfließliche Nadeln. F: 93—94°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — $KC_7H_7O_5S + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — $Ba(C_7H_7O_5S)_2 + 3H_2O$. Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

4-Oxy-3-methoxy-1-methyl-benzol-eso-sulfonsäure, Kreosolsulfonsäure $C_8H_{10}O_5S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Wurde erhalten beim Erwärmen von rektifiziertem Kreosot, das fast nur aus Kreosol bestand, mit konz. Schwefelsäure auf 60° (BIECHELE, *A.* **151**, 109). — Hellgelber, sehr hygroskopischer Sirup. Die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt (B.; TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2026). — $KC_8H_9O_5S$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther (B.). — Kupfersalz. Nadeln (B.). — $Ba(C_8H_9O_5S)_2$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — $Pb(C_8H_9O_5S)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol (B.).

3.4-Dimethoxy-1-methyl-benzol-eso-sulfonsäure, Homoveratrolsulfonsäure $C_9H_{12}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf homobrenzcatechinsulfonsaures Kalium (s. o.) in methylalkoh. Lösung sowie durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Homoveratrol (Bd. VI, S. 879) (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 552). — $KC_9H_{11}O_5S$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol.

3. ***Sulfonsäure des 3.5-Dioxy-1-methyl-benzols*** $C_7H_8O_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 882).

3.5-Dioxy-1-methyl-benzol-eso-disulfonsäure, Orcindisulfonsäure $C_7H_8O_8S_2 = (HO)_2 \cdot C_6H(CH_3)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Orcin (Bd. VI, S. 882) mit überschüssiger konz. Schwefelsäure auf 60—80° (HESSE, *A.* **117**, 324). — Bariumsalz. Prismen. Leicht

---

[1]) Nach einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von JACKSON, BEGGS, *Am. Soc.* **36**, 1210, kommt der Thiochronsäure die Konstitution $OC{<}{C(SO_3H):C(SO_3H) \atop C(SO_3H):C(SO_3H)}{>}C(OH)(SO_3H)$ zu.

löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung. — $Pb_2C_7H_4O_8S_2 + 6^1/_2H_2O$. Bräunliche Blättchen. Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Essigsäure. — $Pb_3(C_7H_5O_8S_2)_2 + 8H_2O$. Mikroskopische Prismen.

3. Sulfonsäure des 2.5-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (Bd. VI, S. 945).

2.5-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), Thymohydrochinonsulfonsäure $C_{10}H_{14}O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz bildet sich beim Eintragen von Thymochinon (Bd. VII, S. 662) in eine konzentrierte warme Lösung von Kaliumsulfit (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **15**, 478). — $KC_{10}H_{13}O_5S$. Krystalle. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die sehr rasch in Goldgelb übergeht. Eine mit Alkalien versetzte Lösung absorbiert an der Luft rasch Sauerstoff und enthält dann 3-Oxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 284). Beim Erwärmen mit Silbernitratlösung scheidet sich ein Silberspiegel ab. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Thymohydrochinon (Bd. VI, S. 945).

b) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des 1.2-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = (HO)_2C_{10}H_6$ (Bd. VI, S. 975).

1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Alkalidisulfiten auf β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) (BAYER & Co., D. R. P. 70867; *Frdl.* **3**, 503). Beim Eintragen des Kaliumsalzes der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (S. 330) in wäßr. schweflige Säure (BÖNIGER, *B.* **27**, 29; vgl. WITT, KAUFMANN, *B.* **24**, 3163). — Alkalische Lösungen färben sich an der Luft braun, dann rot, unter Bildung von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (B. & Co., D. R. P. 70867). Läßt sich durch salpetrige Säure zu Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) oxydieren (B. & Co., D. R. P. 83046; *Frdl.* **3**, 1011). Liefert mit den p-Nitrosoverbindungen sekundärer oder tertiärer Arylamine in Gegenwart von Natriumthiosulfat blaue Thiazinfarbstoffe (B. & Co., D. R. P. 84232; *Frdl.* **3**, 1013). Die gleichen Farbstoffe entstehen durch Kondensation mit den entsprechend alkylierten p-Phenylendiaminthiosulfonsäuren unter Zufügung eines Oxydationsmittels (B. & Co., D. R. P. 87899; *Frdl.* **4**, 457). — Natriumsalz. Nädelchen. Leicht löslich in kaltem Wasser (B. & Co., D. R. P. 70867). — Kaliumsalz. Glänzende Prismen (aus Wasser) (B. & Co., D. R. P. 70867).

1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen des Ammoniumsalzes der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) (S. 332) in überschüssige wäßrige schweflige Säure (WITT, *B.* **24**, 3156; D. R. P. 50506; *Frdl.* **2**, 273). — *Darst.*: PAUL, *Z. Ang.* **10**, 50. — Unbeständig (W., *B.* **24**, 3156). — Vereinigt sich mit Diazoverbindungen in Gegenwart von Acetaten zu beizenfärbenden Baumwollazofarbstoffen (W., D. R. P. 49872; *Frdl.* **2**, 332). — $NH_4C_{10}H_7O_5S$. Blättchen. Äußerst leicht löslich in Wasser (W., *B.* **24**, 3156).

1.2-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Phenylhydrazinsalz bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) (TEICHNER, *B.* **38**, 3377). Beim Erwärmen des sauren Natriumsalzes der 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 1926) mit Wasser (WITT, *B.* **21**, 3480; D. R. P. 49857; *Frdl.* **2**, 271). Beim Behandeln von 1-[3-Carboxy-benzol-azo]-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 2160) mit wäßr. Schwefelammonium (GRIESS, *B.* **14**, 2042; vgl. WITT, *B.* **21**, 3481). — Graue Blättchen mit 3 H_2O; wird bei 150° wasserfrei; sehr leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in verd. Alkohol (G.; vgl. W., *B.* **21**, 3481).

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

2. ***Sulfonsäuren des 1.3-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = (HO)_2C_{10}H_6$ (Bd. VI, S. 978).

1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1926) mit Wasser auf ca. 200° (BAYER & Co., D. R. P. 85241; *Frdl.* **4**, 586). — Sehr leicht löslich in Wasser. Die gelben Lösungen der neutralen Salze fluorescieren grün. — Durch Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure auf 235° entsteht Naphthoresorcin (Bd. VI, S. 978). Gibt mit Eisenchlorid schmutziggrüne Färbung.

1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) mit Wasser auf 120° (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1612). Durch Erhitzen von 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) oder 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) mit verd. Alkalien, Wasser oder verd. Säuren (BAYER & Co., D. R. P. 84991; *Frdl.* **4**, 927). — Die alkal. Lösung des Natriumsalzes fluoresciert smaragdgrün (F., R.). Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 84991; *Frdl.* **4**, 927. — $Ba(C_{10}H_7O_5S)_2$. Leicht lösliche Nadeln (F., R.).

Über eine Dioxynaphthalinsulfonsäure, die möglicherweise mit 1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) zu identifizieren ist, vgl. S. 305.

1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der 1.3-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7) (s. u.) mit verd. Säuren auf 210° (B. & Co., D. R. P. 90878; *Frdl.* **4**, 1334). — Leicht löslich in Wasser; die neutralen Salze lösen sich in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die sauren Salze geben mit $FeCl_3$ schwarzblaue, mit Chlorkalk braungelbe Färbung (B. & Co., D. R. P. 90878). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren auf hohe Temperaturen Naphthoresorcin (Bd. VI, S. 978) (B. & Co., D. R. P. 90878). Mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung entsteht ein gelber Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 90878). Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 86100; *Frdl.* **4**, 928.

1.3-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7), Gelbsäure $C_{10}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 1.5-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7) („Rotsäure") beim Schmelzen von Naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.5.7) (S. 230) mit NaOH bei 200°; zur Reinigung wird das saure Kaliumsalz dargestellt (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1613; BAYER & Co., D. R. P. 79054; *Frdl.* **4**, 589). Man sulfuriert Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.8) (Syst. No. 1924) mit rauchender Schwefelsäure bei 80—120°, verschmilzt die erhaltene Naphthylamintrisulfonsäure mit Natron bei 170—180° und erhält so die 3-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7); diese wird nun mit Wasser auf 210—220° (Badtemperatur) erhitzt (B. & Co., D. R. P. 89242; *Frdl.* **4**, 592). — Sehr leicht löslich in Wasser; $FeCl_3$ färbt die neutrale Lösung blau, dann schwarzviolett; die alkal. Lösungen fluorescieren grün (B. & Co., D. R. P. 79054). — Durch Erhitzen mit wasserhaltigen Säuren auf 200° entsteht 1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) (s. o.) (B. & Co., D. R. P. 90878; *Frdl.* **4**, 1334), auf Temperaturen oberhalb 210° entsteht Naphthoresorcin (Bd. VI, S. 978) (B. & Co., D. R. P. 90096; *Frdl.* **4**, 585). Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 78877; *Frdl.* **4**, 779. — Kaliumsalz. Blättchen oder Prismen (B. & Co., D. R. P. 79054). — $Ba(C_{10}H_7O_8S_2)_2$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (F., R.).

3. ***Sulfonsäure des 1.4-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = (HO)_2C_{10}H_6$ (Bd. VI, S. 979).

Schwefelsäure-mono-[4-oxy-2.3-disulfo-naphthyl-(1)-ester] $C_{10}H_8O_{11}S_3$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Die Salze entstehen beim Lösen von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) in Lösungen von Sulfiten oder Disulfiten (GRAEBE, *A.* **149**, 9). — $Na_3C_{10}H_5O_{11}S_3 + 3H_2O$. Tafeln. — $K_3C_{10}H_5O_{11}S_3 + 2H_2O$. Oktaeder. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von Kalilauge in das Kaliumsalz der 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(3) [bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(3)] verwandelt.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erteilen JACKSON, BEGGS, *Am. Soc.* **36**, 1210, dieser Verbindung die Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH)(SO_3H)\cdot C\cdot SO_3H \\ CO\ \text{———}\ C\cdot SO_3H\end{smallmatrix}$.

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

4. ***Sulfonsäuren des 1.5-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = (HO)_2C_{10}H_6$ (Bd. VI, S. 980).

1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthalin mit konz. Schwefelsäure bei 50—60° (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 235). Aus Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) durch folgeweise Sulfurierung und Kalischmelze (BAYER & Co., D. R. P. 68344; *Frdl.* **3**, 667; vgl. BA. & Co., D. R. P. 166768; *Frdl.* **8**, 607). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BA. & Co.

OH, SO_3H, OH

1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1926) mit $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbad (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 239). — Blättchen (aus Alkohol), wahrscheinlich mit 1/2 Mol. Alkohol; leicht löslich in heißem Alkohol (BU., U.). — Verwendung zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 166768; *Frdl.* **8**, 607.

OH, SO_3H, OH

1.5 - Dioxy - naphthalin - sulfonsäure - (4) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 1926) mit heißer Disulfitlösung (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 231). — Gibt beim Erhitzen mit ammoniakalischer Ammoniumsulfitlösung 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8).

OH, OH SO_3H

1.5 - Dioxy - naphthalin - disulfonsäure - (3.7), Rotsäure $C_{10}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **4**, 634. — *B.* Entsteht neben 1.3-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7) („Gelbsäure", S. 304) beim Schmelzen von Naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.5.7) mit NaOH bei 200°; man trennt unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze (BAYER & Co., D. R. P. 79054; *Frdl.* **4**, 589). — Eisenchlorid färbt in neutraler Lösung blaugrün, nach kurzer Zeit mißfarben grünlich, Chlorkalklösung färbt dunkelbraun; Fluorescenz der alkal. Salzlösung violett (B. & Co., D. R. P. 79054). — Gibt mit Formaldehyd in Gegenwart von Sodalösung ein blaurotes Kondensationsprodukt (B. & Co., D. R. P. 179020; *C.* **1907** I, 776). — Natriumsalz. Haarfeine, konzentrisch gruppierte Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Kochsalzlösung (B. & Co., D. R. P. 79054). — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 79054).

OH, HO_3S, SO_3H, OH

5. ***Sulfonsäuren des 1.6-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = (HO)_2C_{10}H_6$ (Bd. VI, S. 981).

1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1926) mit Disulfitlösung und macht dann alkalisch (BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 82; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134401; *C.* **1902** II, 868). — Leicht löslich in Wasser (BU.). Eisenchlorid gibt grüne Färbung (BAYER & Co., D. R. P. 85241; *Frdl.* **4**, 588). — Beim Verschmelzen mit Ätzkali unterhalb 270° entsteht 1.3.6-Trioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 1133) (KALLE & Co., D. R. P. 112176; *C.* **1900** II, 700), daneben andere Produkte (R. MEYER, HARTMANN, *B.* **38**, 3945). — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich, durch Kochsalz fällbar (BA. & Co.).

OH, HO—, —SO_3H

Eine Dioxynaphthalinsulfonsäure, die entweder mit 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) oder mit 1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) zu identifizieren sein dürfte (Akt.-Ges. f. Anilinf., Privatmitteilung), entsteht durch Verschmelzen von Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (S. 229) mit NaOH bei 250° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 42261, 42270; *Frdl.* **1**, 400, 401). — Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 63015, 63597; *Frdl.* **3**, 661, 663. — Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (A.-G. f. A.).

1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (Syst. No. 1924) mit Alkali bei etwa 200—220° (DAHL & Co., D. R. P. 57114; *Frdl.* **2**, 274, 563). Durch Erhitzen der 4-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.7) (S. 215) mit Alkalien auf 200—230° (RUDOLPH, D. R. P. 104902; *Frdl.* **5**, 163; *C.* **1899** II, 1038). — Schmale Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (D. & Co., D. R. P. 57114). Gibt mit Eisenchlorid grünlichblaue Färbung, die rasch in Braun übergeht (BAYER & Co., D. R. P. 85241; *Frdl.* **4**, 586). Die Fluorescenz der alkalischen Lösung ist violett (B. & Co.). — Gibt bei der Behandlung

OH, HO, SO_3H

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

mit Natriumamalgam 1.6-Dioxy-naphthalin (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3034). Durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 140—180° entsteht 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (DAHL & Co., D. R. P. 70285; *Frdl.* **3**, 480). — Neutrales Natriumsalz. Blättchen (aus 95%igem Alkohol) (D. & Co., D. R. P. 57114).

6. ***Sulfonsäuren des 1.7-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2$ = $(HO)_2C_{10}H_6$ (Bd. VI, S. 981).

1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), Dioxynaphthalin-sulfonsäure G $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 290) mit Alkali (Höchster Farbw., Patentanmeldung F. 4153 [1889]; *Frdl.* **2**, 274; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 62964; *Frdl.* **3**, 497). — Gibt mit Eisenchlorid eine rasch verbleichende grüngelbe Färbung, mit Chlorkalklösung intensive Rotfärbung (H. F.). Die Fluorescenz der alkal. Lösung ist rötlichblau (BAYER & Co., D.R.P. 85241; *Frdl.* **4**, 587). — Läßt sich durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 120—150° (A.-G. f. A.) oder mit ammoniakalischer Ammoniumsulfitlösung auf 150° in 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) überführen (BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 89). Läßt sich in Gegenwart von Kalkhydrat glatt mit den Diazoverbindungen aus o-Amino-phenol kombinieren (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 191445; *C.* **1908** I, 501). — Natriumsalz. Nadeln (aus Kochsalzlösung) (H. F.).

OH
HO
SO_3H

1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen der 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(4.7) (S. 417) mit Alkalien bei 230—290° (BINDSCHEDLER, D. R. P. 81938; *Frdl.* **4**, 568). Durch Erhitzen von 1.7-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) (S. 419) mit verd. Natronlauge auf 140—160° (B., D. R. P. 83965; *Frdl.* **4**, 569). — Krystallpulver (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol; die alkal. Lösung fluoresciert violett; $FeCl_3$ erzeugt in der salzsauren Lösung eine grauschwarze Färbung, Chlorkalk ruft eine blaugrüne, in Gelb übergehende Färbung hervor (B., D. R. P. 81938). — Über Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 413, 414.

OH
HO
SO_3H

1.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (?) $C_{10}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 291) durch die Natronschmelze, neben 2.3-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7) (?) (S. 308) (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 527). — Liefert bei weiterem Schmelzen mit NaOH 1.6.7-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (S. 312). Die verd. Lösung der Säure gibt mit Formaldehyd und etwas Salzsäure eine blauviolette Färbung, später einen blauen Niederschlag. — $Na_2C_{10}H_6O_8S_2$. Silberweiße Drusen.

OH
HO
HO_3S SO_3H (?)

7. ***Sulfonsäuren des 1.8-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2$ = $(HO)_2C_{10}H_6$ (Bd. VI, S. 981).

1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von Naphthol-(1)-disulfonsäure-(6.8) (S. 279) mit Alkali bei 170—210° (KALLE & Co., D. R. P. 82422; *Frdl.* **4**, 551). Durch Erhitzen von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) (Syst. No. 1926) mit Wasser auf 200° (CASSELLA & Co., D. R. P. 108848; *C.* **1900** I, 1214). — Gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung; fluoresciert in alkal. Lösung rötlichblau (BAYER & Co., D. R. P. 85241; *Frdl.* **4**, 587). — Einw. von Schwefel und Schwefelalkali: B. & Co., D. R. P. 113332; *C.* **1900** II, 616. — Natriumsalz. Nadeln. In kaltem Wasser nur sehr wenig löslich (B. & Co., D. R. P. 85241).

OH OH
SO_3H

1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), Dioxynaphthalinsulfonsäure S $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) und konz. Natronlauge bei 250° (BAYER & Co., D. R. P. 54116, 67829, 71836; *Frdl.* **2**, 315; **3**, 447, 449). Aus Naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.8) oder deren Sultonsulfonsäure (Syst. No. 2906) und Alkalien bei 170° (B. & Co., D. R. P. 80667; *Frdl.* **4**, 549). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (Syst. No. 1924) und konz. Natronlauge bei 250° (B. & Co., D. R. P. 54116, 67829, 71836; *Frdl.* **2**, 315; **3**, 447, 449). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.8) (Syst. No. 1924) und 60%iger Natronlauge bei 250° (B. & Co., D. R. P. 77285; *Frdl.* **4**, 548). Aus Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) und Kalkmilch bei 220—240° (CASSELLA & Co., D. R. P. 75962; *Frdl.* **4**, 548). Aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1926) beim Erhitzen mit verd. Alkalien (B. & Co., D. R. P. 75055; *Frdl.* **3**, 452). Aus dieser Säure beim Kochen mit Natriumdisulfit und Zersetzung des Produktes mit Natronlauge (BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 86; **70**, 352). Aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) und Alkalien bei 200° (B. & Co., D. R. P. 80315; *Frdl.* **4**, 549). Aus dieser Säure durch Erhitzen mit $NaHSO_3$ und

HO OH
SO_3H

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

Zersetzung des Produktes mit siedender Natronlauge (B. & Co., D. R. P. 109102; *C.* **1900** II, 359). — Krystallaggregate. Eisenchlorid gibt einen schmutziggrünen Niederschlag; die alkal. Lösung fluoresciert blaugrün (B. & Co., 85241; *Frdl.* **4**, 587). — Einw. von Schwefel und Schwefelalkali: B. & Co., D. R. P. 113332; *C.* **1900** II, 616. Durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 150° entsteht 1.8-Dioxy-naphthalin (B. & Co., D. R. P. 67829; *Frdl.* **3**, 447). Über Alkylderivate der 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) vgl. B. & Co., D. R. P. 73741, 78937; *Frdl.* **3**, 471; **4**, 929. Findet vielfach Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen, so z. B. von Azofuchsin (*Schultz, Tab.* No. 71), Brillantgeranin (*Schultz, Tab.* No. 118); vgl. ferner B. & Co., D. R. P. 57166; *Frdl.* **3**, 660; D. R. P. 61707; *Frdl.* **3**, 575; D. R. P. 211381; *C.* **1909** II, 394; *Schultz, Tab.* No. 63, 229, 242, 262, 276, 416, 452, 460.

Salze: B. & Co., D. R. P. 67829; *Frdl.* **3**, 448. $NaC_{10}H_7O_5S$. Blättchen. — $Na_2C_{10}H_6O_5S + 2H_2O$. Durchsichtige Blätter. — $Ba(C_{10}H_7O_5S)_2$. Sehr dünne Nädelchen. Leicht löslich in heißem Wasser. — $BaC_{10}H_6O_5S + 1^1/_2H_2O$. Krystalle.

1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4) $C_{10}H_8O_8S_2$, s. Formel I. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) mit Natron auf 210° (Dressel, Kothe, *B.* **27**, 2144). Man erhitzt das Natriumsalz der Naphthsultamdisulfonsäure (Formel II) (Syst. No. 4333) mit 2 Tln. NaOH und 1 Tl. Wasser auf 270° (Dr., K., *B.* **27**, 2142; vgl. Cassella & Co., D. R. P. 81282; *Frdl.* **4**, 558). Durch Erhitzen von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7) (Syst. No. 1926) mit Natronlauge unter Druck (Bayer & Co., D. R. P. 77703; *Frdl.* **4**, 748; D. R. P. 80668; *Frdl.* **4**, 562). — Nädelchen. Leicht löslich in Wasser; fluoresciert in alkal. Lösung grünblau (C. & Co.). — Gibt in saurer Lösung mit Chromaten einen intensiv schwarzen Farbstoff (C. & Co.). Einw. von Schwefel und Schwefelalkali: B. & Co., D. R. P. 113332; *C.* **1900** II, 616. Beim Erhitzen mit 5 Tln. 20%iger Schwefelsäure auf 160° wird 1.8-Dioxy-naphthalin abgespalten (Dr., K.). — Vorgeschlagen zur Verwendung für Azofarbstoffe; vgl. z. B. B. & Co., D. R. P. 57021, 77169; *Frdl.* **3**, 571, 1007. — $Na_3C_{10}H_5O_8S_2 + 4H_2O$. Krystalle mit grünlicher Fluorescenz (Dr., K.).

I. (HO, OH; SO_3H; SO_3H) II. (O_2S—NH; SO_3Na; SO_3Na)

1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), Chromotropsäure $C_{10}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) beim Schmelzen mit Alkali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 147852; *C.* **1904** I, 132). Aus Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) oder der entsprechenden Naphthsultondisulfonsäure (Syst. No. 2906) durch Erhitzen mit Ätzalkalien auf 170—220° (Höchster Farbw., D. R. P. 67563; *Frdl.* **3**, 460). Aus Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 1924) und verd. Alkali bei 260—280° (Bayer & Co., D. R. P. 69190; *Frdl.* **3**, 465) oder verd. Säuren bei 150—160° (Cassella & Co., D. R. P. 75153; *Frdl.* **3**, 466). Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 1926) und höchstens 10%iger Kali- oder Natronlauge bei 260—280° (Bayer & Co., D. R. P. 68721; *Frdl.* **3**, 464). — Die alkal. Lösungen der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) fluorescieren stark violettblau; $FeCl_3$ färbt die neutrale Lösung grasgrün, Chlorkalk orangerot (H. F., D. R. P. 67563; *Frdl.* **3**, 462). — Mit Hypochloriten in wäßr. Lösung entsteht 2(?)-Chlor-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (H. F., D. R. P. 153195; *C.* **1904** II, 575). Durch Erhitzen mit Alkalien oberhalb 275° entsteht 1.3.8-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (S. 312) (B. & Co., D. R. P. 78604; *Frdl.* **4**, 604). Einw. von Schwefel und Schwefelalkali: Bayer & Co., D. R. P. 95918, 113332; *C.* **1898** II, 688; **1900** II, 616. Über Alkylderivate der Chromotropsäure vgl. B. & Co., D. R. P. 73251, 73741; *Frdl.* **3**, 470, 761. Die Kuppelung der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) mit Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Soda führt zu 2-Benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Chromotrop 2 R, Syst. No. 2162) (H. F., D. R. P. 69095; *Frdl.* **3**, 589; vgl. Hantower, Täuber, *B.* **31**, 2156). — 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) findet Verwendung zum direkten Färben von Wolle durch Oxydation auf der Faser (H. F., D. R. P. 77552; *Frdl.* **4**, 1065; vgl. *Schultz, Tab.* No. 777). Vielfach verwendet für Azofarbstoffe, z. B. für verschiedene Chromotrop-Farbstoffe (*Schultz, Tab.* No. 40, 57, 67, 114, 171), ferner für Viktoriaviolett (*Schultz, Tab.* No. 61). Über weitere Farbstoffe aus 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) vgl. ferner: *Schultz, Tab.* No. 129, 130, 292, 323, 379, 380, 415, 479. Die Monoalkyläther $(Alk\cdot O)^1(HO)^8C_{10}H_4(SO_3H)_2^{3.6}$ liefern Azofarbstoffe, welche zur Darstellung von Farblacken geeignet sind (Bayer & Co., D. R. P. 160172; *C.* **1905** I, 1450).

HO OH; HO_3S—, —SO_3H

$Na_2C_{10}H_6O_8S_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 67563; *Frdl.* **3**, 462). — $BaC_{10}H_6O_8S_2 + 3H_2O = (HO)_2C_{10}H_4(SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Blättchen. Reagiert sauer und zersetzt Soda unter CO_2-Entwicklung und Bildung des Natrium-Barium-Salzes $(NaO)(HO)C_{10}H_4(SO_3)_2Ba + 3H_2O$ [gelblichweiße Nädelchen] (H. F., D. R. P. 67563). — $Ce_2(C_{10}H_6O_8S_2)_3 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). 100 g Wasser

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

lösen bei 15° 54,11 g, bei 100° 531,10 g Salz; 100 g Methylalkohol lösen bei 15° 3,34 g, 100 g Äthylalkohol lösen bei 15° 0,62 g (ERDMANN, NIESZYTKA, *A.* **361**, 185).

2 (?) - Chlor - 1.8 - dioxy - naphthalin - disulfonsäure - (3.6) $C_{10}H_7O_8ClS_2$ = $(HO)_2C_{10}H_3Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) durch Einw. von Hypochloriten (Höchster Farbw., D. R. P. 153195, 160281; *C.* **1904** II, 575; **1905** I, 1448). — Krystalle. — Gibt mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe (H. F., D. R. P. 153195). Verwendung zur Darstellung von blauen Aminoazofarbstoffen durch Kombination mit Nitrodiazoverbindungen und nachfolgende Reduktion: H. F., D. R. P. 160281.

1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x) G $C_{10}H_8O_8S_2 = (HO)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Man sulfuriert 1.8-Dioxy-naphthalin mit konz. Schwefelsäure bei 50°, verwandelt die entstandenen Sulfonsäuren in Bariumsalze und trennt diese in ein in heißem Wasser wenig lösliches (Salz der Monosulfonsäure) und ein in heißem Wasser leicht lösliches, beim Erkalten krystallisierendes Salz (Salz der Disulfonsäure) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 79029; *Frdl.* **4**, 759). — Einw. von Schwefel und Schwefelalkali: BAYER & Co., D. R. P. 113332; *C.* **1900** II, 616. — Verwendung für Azofarbstoffe: B. A. S. F.

1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x) R $C_{10}H_8O_8S_2 = (HO)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Ist in den Mutterlaugen von der Darstellung der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x) G (s. o.) enthalten. — Einw. von Schwefel und Schwefelalkali: BAYER & Co., D. R. P. 113332; *C.* **1900** II, 616. — Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 79030; *Frdl.* **4**, 761.

8. ***Sulfonsäuren des 2.3-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = (HO)_2C_{10}H_6$ (Bd. VI, S. 982).

2.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) mit 5—6 Tln. NaOH und wenig Wasser auf 200—220° (FRIEDLÄNDER, ZAKRZEWSKI, *B.* **27**, 762). — Eisenchlorid färbt intensiv violett; die alkal. Lösung fluoresciert rötlichblau (BAYER & Co., D. R. P. 85241; *Frdl.* **4**, 587). — Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen für sich auf 230—240° oder beim Verschmelzen mit Ätznatron bei 300—320° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 57525; *Frdl.* **3**, 495) oder beim 12-stdg. Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1:3) auf 180—190° (F., Z.) oder 200° (B. A. S. F.) oder mit Schwefelsäure (1:6) (NEIL, *B.* **39**, 1060) 2.3-Dioxy-naphthalin. Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. der Säure auf ca. 3 Mol.-Gew. p-Nitrosoverbindungen tertiärer oder sekundärer aromatischer Amine entstehen grüne Oxazinfarbstoffe (LEVINSTEIN, D. R. P. 97875; *C.* **1898** II, 692). Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 82774; *Frdl.* **4**, 779; Höchster Farbw., D. R. P. 86937; *Frdl.* **4**, 689. — Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Kochsalzlösung (B. & Co., D. R. P. 85241). — $Ba(C_{10}H_7O_5S)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser (F., Z.).

[Formel: HO_3S, OH, OH]

2.3-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7) (?) $C_{10}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) durch die Natronschmelze, neben 1.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)(?) (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 527). — Liefert bei weiterem Schmelzen mit NaOH 1.6.7-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3). — $BaC_{10}H_6O_8S_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

[Formel: HO_3S, OH, OH (?), SO_3H]

9. ***Sulfonsäure des 2.6-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = (HO)_2C_{10}H_6$ (Bd. VI, S. 984).

2.6 - Dioxy - naphthalin - disulfonsäure - (x.x) $C_{10}H_8O_8S_2 = (HO)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefelsäuremonohydrat auf 2.6-Dioxy-naphthalin bei niederer Temperatur (BAYER & Co., D. R. P. 72222; *Frdl.* **3**, 493; vgl. JACCHIA, *A.* **323**, 114, 131). — Nadeln. — Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure die Sulfogruppen ab; geht beim Erhitzen mit NH_3 auf 200° in eine Naphthylendiamin-(2.6)-disulfonsäure über (B. & Co.; J.). — Natriumsalz. Nadeln (B. & Co.).

10. ***Sulfonsäuren des 2.7-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = (HO)_2C_{10}H_6$ (Bd. VI, S. 985).

2.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, *Ch. Z.* **16**, 1802; *Frdl.* **3**, 414. — *B.* Aus Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) durch Alkalischmelze (BAYER & Co., D. R. P. 56500, 52873, 57166; *Frdl.* **2**, 396, 404; **3**, 660). — Eisenchlorid gibt tiefblaue Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet; die alkal. Lösung fluoresciert violettblau (B. & Co., D. R. P. 85241; *Frdl.* **4**, 587). — Das Natriumsalz gibt bei 10-stdg. Erhitzen mit 30%igem Ammoniak unter Druck bei 120—150° 7-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(3) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 63956; *Frdl.* **3**, 491). — Natriumsalz. Mikroskopische Nädelchen. In kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 85241).

[Formel: HO, OH, SO_3H]

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

2.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdl.* 3, 493. — *B.* Durch Erwärmen von 2.7-Dioxy-naphthalin mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 75142; *Frdl.* 3, 492; vgl. GRIESS, *B.* 13, 1959). Durch Erhitzen der Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) mit Ätzalkalien auf 200—300° (BAYER & Co., Patentanmeldung F. 7243 [1893]; *Frdl.* 4, 603). — Sehr leicht löslich in Wasser; $FeCl_3$ färbt dunkelblau; das Natriumsalz ist in Wasser mäßig löslich; seine Lösungen fluorescieren schwach blau und färben sich an der Luft dunkelblau (A.-G. f. A.).

HO— —OH
HO_3S— —SO_3H

c) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des 2.2'-Dioxy-diphenyls*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_4(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 989).

2.2'-Dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(5.5') $C_{12}H_{10}O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2'-Dioxy-diphenyl und konz. Schwefelsäure bei 50—60° (DIELS, BIBERGEIL, *B.* 35, 312). — Zerfließliche Tafeln. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — Beim Stehen der mit Salpetersäure vermischten wäßr. Lösung wird 5.5'-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl gebildet. — Natriumsalz. Tafeln. Äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $PbC_{12}H_8O_8S_2 + 5H_2O$. Krystalle. Wird bei 110° wasserfrei.

HO OH
HO_3S SO_3H

2.2'-Dioxy-diphenyl-tetrasulfonsäure-(3.5.3'.5') $C_{12}H_{10}O_{14}S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2'-Dioxy-diphenyl und konz. Schwefelsäure bei 150° (DIELS, BIBERGEIL, *B.* 35, 313). — Sehr hygroskopische, spröde Masse. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht 3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl. — $Pb_3C_{12}H_4O_{14}S_4 + 10H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

HO_3S OH HO SO_3H
SO_3H SO_3H

2. ***Sulfonsäure des 3.3'-Dioxy-diphenyls*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_4(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 991).

3.3'-Dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(2.2' oder 4.4') $C_{12}H_{10}O_8S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 3.3'-Dioxy-diphenyl mit konz. Schwefelsäure, bis eben Schwefelsäuredämpfe auftreten (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1335). — Krystallmasse. Äußerst leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 110°. — Liefert beim Schmelzen mit Kali Dibrenzcatechin (Bd. VI, S. 1164). — $Na_2C_{12}H_8O_8S_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $K_2C_{12}H_8O_8S_2 + H_2O$. Nadeln. — $BaC_{12}H_8O_8S_2 + xH_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — Bleisalz. Fast unlöslich in Wasser.

3. ***Sulfonsäuren des 4.4'-Dioxy-diphenyls*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_4(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 991).

4.4'-Dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_{10}O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verkochen von diazotierter Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 1924) mit Wasser (LIMPRICHT, *A.* 261, 334; vgl. BRUNNEMANN, *A.* 202, 349). — Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser (L.). — $BaC_{12}H_8O_8S_2 + 2H_2O$. Krusten (L.). — $PbC_{12}H_8O_8S_2 + 4H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Wasser (L.).

HO_3S SO_3H
HO— —OH

x.x.x'.x'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_6O_{16}N_4S_2 = HO_3S \cdot C_6H(NO_2)_2(OH) \cdot C_6H(NO_2)_2(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Abdampfen der 4.4'-Dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') mit Salpetersäure (LIMPRICHT, *A.* 261, 336; vgl. BRUNNEMANN, *A.* 202, 348; BALENTINE, *A.* 202, 358). — $Na_2C_{12}H_4O_{16}N_4S_2 + H_2O$. Krystalle (L.). — $K_2C_{12}H_4O_{16}N_4S_2$. Krystalle (L.).

4.4'-Dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(3.3') $C_{12}H_{10}O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt gepulvertes 4.4'-Dioxy-diphenyl in konz. Schwefelsäure ein und erwärmt auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung (MOIR, *Soc.* 91, 1306; vgl. DOEBNER, *B.* 9, 130). — $Na_2C_{12}H_8O_8S_2 + H_2O$. Nadeln; ziemlich löslich in Wasser (M.). — Kaliumsalz. Nadeln; wenig löslich (M.). — $BaC_{12}H_8O_8S_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Essigsäure); ziemlich schwer löslich in Wasser (M.).

HO_3S SO_3H
HO— —OH

4.4'-Dioxy-diphenyl-trisulfonsäure-(3.3'.x) $C_{12}H_{10}O_{11}S_3 = HO_3S \cdot C_6H_3(OH) \cdot C_6H_2(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Man erhitzt 4.4'-Dioxy-diphenyl mit der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure 1 Stde. auf 100—120° (MOIR, *Soc.* 91, 1306). — $K_3C_{12}H_7O_{11}S_3$. Rechtwinklige Tafeln

(aus Wasser). Bei der Einw. von Brom scheint das Kaliumsalz einer Bromdioxydiphenyldisulfonsäure zu entstehen.

4.4′-Dioxy-diphenyl-tetrasulfonsäure-(3.3′.x.x) $C_{12}H_{10}O_{14}S_4 = C_{12}H_4(OH)_2(SO_3H)_4$. *B.* Man erhitzt 4.4′-Dioxy-diphenyl mit überschüssiger H_2SO_4 $^1/_2$ Stde. auf 160—170° (MOIR, *Soc.* **91**, 1307). — In Wasser sehr leicht löslich. Wird durch $FeCl_3$ unter Violettfärbung oxydiert. — $Na_4C_{12}H_6O_{14}S_4$. Nadeln; leicht löslich in Wasser; färbt sich an der Luft oder durch salpetrige Dämpfe blau. — $Ba_2C_{12}H_6O_{14}S_4$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser.

2. **Sulfonsäure des 4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-diphenyls** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_3(CH_3)(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)(OH)$ (Bd. VI, S. 1009).

4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′) $C_{14}H_{14}O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verkochen von diazotierter 4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′) (Syst. No. 1924) (HELLE, *A.* **270**, 366). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig, unlöslich in Chloroform und Äther. — $K_2C_{14}H_{12}O_8S_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich. — $BaC_{14}H_{12}O_8S_2 + 8H_2O$. Tafeln; leicht löslich in Wasser.

CH₃ CH₃ / HO—⟨ ⟩—⟨ ⟩ OH / HO₃S SO₃H

d) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_2$.

1. ***Sulfonsäure des 4.4′-Dioxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O_2 = (HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 1042).

4.4′-Dimethoxy-triphenylmethan-α-sulfonsäure $C_{21}H_{20}O_5S = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4.4′-Dimethoxy-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1145) und Natriumdisulfit (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2788). — $NaC_{21}H_{19}O_5S + H_2O$. Blättchen.

2. ***Sulfonsäure des 2.α-Dioxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 1043).

α-Oxy-2-methoxy-triphenylmethan-sulfonsäure, 2-Methoxy-triphenylcarbinol-sulfonsäure $C_{20}H_{18}O_5S = CH_3\cdot O\cdot C_{19}H_{13}(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 10 g 2-Methoxy-triphenylessigsäure (Bd. X, S. 367) beim Schütteln mit 50 ccm konz. Schwefelsäure, neben 2-Methoxy-triphenylcarbinol (v. LIEBIG, *A.* **360**, 242). — $NH_4C_{20}H_{17}O_5S$. Amorphe Masse. F: ca. 180°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser unter Zersetzung.

e) Sulfonsäure einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_2$.

[3-Sulfo-phenyl]-bis-[α-oxy-naphthyl-(x)]-methan, [3-Sulfo-benzal]-di-α-naphthol $C_{27}H_{20}O_5S = (HO\cdot C_{10}H_6)_2CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man läßt in eine warme Lösung von 10 Tln. des Bariumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (S. 324) und 11 Tln. α-Naphthol in 60—70 Tln. Eisessig 8—9 Tle. 25%ige Salzsäure fließen und erhitzt dann 7 Stdn. auf dem Wasserbade (KAFKA, *B.* **24**, 795). — $Ba(C_{27}H_{19}O_5S)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

3. Sulfonsäuren der Trioxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$.

Sulfonsäuren der Trioxy-Verbindungen $C_6H_6O_3$.

1. ***Sulfonsäuren des 1.2.3-Trioxy-benzols*** $C_6H_6O_3 = (HO)_3C_6H_3$ (Bd. VI, S. 1071).

1.2.3-Trioxy-benzol-sulfonsäure-(4), Pyrogallol-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reibt 25 g Pyrogallol mit 10 ccm Pyroschwefelsäure zusammen, erwärmt 10 Minuten im Wasserbade und preßt die gebildete Sulfonsäure zwischen Tonplatten ab (SCHIFF, *A.* **178**, 179). 25 g Pyrogallol werden mit 15 ccm Schwefelsäure (D: 1,84) verrieben und auf dem Wasserbade erwärmt (DELAGE, *C. r.* **131**, 450). — Sehr hygroskopische Krystalle (SCH.). Wird durch 2 Mol. KOH neutralisiert (Phenolphthalein als Indicator) (D., *C. r.* **133**,

OH / ⟨ ⟩—OH / —OH / SO₃H

297). Das Kaliumsalz gibt mit $FeCl_3$ eine blauschwarze Färbung (SCH.). — Auf Zusatz von Kalk-, Baryt- oder Strontianwasser zu der wäßr. Lösung der Erdalkalisalze bei Luftzutritt entstehen gefärbte amorphe Oxydationsprodukte (D., *C. r.* **136**, 893, 1202). Kondensation mit Nitrosodimethylanilin usw. zu gallocyaninartigen Farbstoffen: Farbw. DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 203145; *C.* **1908** II, 1792. — $NH_4C_6H_5O_6S + H_2O$. Nadeln oder Prismen; in Wasser sehr leicht löslich (D., *C. r.* **133**, 298). — $NaC_6H_5O_6S + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Löslich in Wasser (D., *C. r.* **133**, 298). — $KC_6H_5O_6S + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser), Prismen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (SCH.; D., *C. r.* **133**, 298), fast unlöslich in absol. Alkohol (SCH.). — $Ca(C_6H_5O_6S)_2 + H_2O$. Unlöslich in kaltem Wasser (D., *C. r.* **131**, 452). — $Ca(C_6H_5O_6S)_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (D., *C. r.* **131**, 451). — $Ca(C_6H_5O_6S)_2 + 5H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (D., *C. r.* **131**, 451). — $Sr(C_6H_5O_6S)_2 + 2H_2O$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich selbst in verd. Alkohol; färbt sich an feuchter Luft rasch blau (D., *C. r.* **136**, 760). — $Ba(C_6H_5O_6S)_2 + 2H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (D., *C. r.* **131**, 452).

[Pyrogallol-sulfonyl-(4)]-pyrogallol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_{11}S_2 = (HO)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrogallol-sulfonsäure-(4) mit 6—8 Tln. $POCl_3$ auf 60° und dann auf 90—100° unter Rückfluß; man löst das in Äther aufgenommene Produkt in Wasser und fällt mit Salzsäure (SCHIFF, *A.* **178**, 182). — Flockige Masse. Sehr löslich in Alkohol. — Geht beim Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge in Pyrogallol-sulfonsäure-(4) über.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_{14}S_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{SO_2-O}_{O-SO_2}{>}C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (?). *B.* Aus [Pyrogallol-sulfonyl-(4)]-pyrogallol-sulfonsäure-(4) und siedendem Acetanhydrid (SCHIFF, *A.* **178**, 187). — Flockig krystallinisch.

Pentaacetat der [Pyrogallol-sulfonyl-(4)]-pyrogallol-sulfonsäure-(4) $C_{22}H_{20}O_{16}S_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von [Pyrogallol-sulfonyl-(4)]-pyrogallol-sulfonsäure-(4) mit einem Gemisch gleicher Volumina Essigsäure und Essigsäureanhydrid unter Rückfluß (SCHIFF, *A.* **178**, 185). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). Löst sich nicht in Wasser, aber in Alkalien.

1.2.3-Trioxy-benzol-sulfonsäure-(5), Pyrogallol-sulfonsäure-(5) $C_6H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 2.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 244) mit konz. Kalilauge auf 150—160° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 207374; *Frdl.* **9**, 143; *C.* **1909** I, 1128). — Äußerst leicht löslich in Wasser (Akt.-Ges. f. Anilinf.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren unter Druck Pyrogallol (Akt.-Ges. f. Anilinf.). Läßt sich mit Nitrosodimethylanilin und ähnlichen Nitrosoverbindungen sekundärer oder tertiärer aromatischer Amine zu gallocyaninartigen Farbstoffen kondensieren (BAYER & Co., D. R. P. 214063; *C.* **1909** II, 1287). — Natriumsalz. Noch leichter löslich in Wasser als das Kaliumsalz (Akt.-Ges. f. Anilinf.). — Kaliumsalz. Spießartige Krystalle (aus Wasser); in etwa 1,1 Tln. siedendem Wasser und 5 Tln. kaltem Wasser löslich; die wäßr. Lösung wird durch Chlorkalklösung gelbbraun, durch verd. Eisenchloridlösung blau gefärbt (Akt.-Ges. f. Anilinf.). — Bariumsalz. Nadeln (Akt.-Ges. f. Anilinf.).

OH, OH, OH, HO_3S (Strukturformel)

1.2.3-Triäthoxy-benzol-sulfonsäure-(4 oder 5), Pyrogalloltriäthyläther-sulfonsäure-(4 oder 5) $C_{12}H_{18}O_6S = (C_2H_5\cdot O)_3C_6H_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus Pyrogalloltriäthyläther und konz. Schwefelsäure in der Kälte (HIRSCHEL, *M.* **23**, 194). — Krystalle. — Zerfällt beim Erhitzen und Eindampfen der wäßr. Lösung unter gewöhnlichem Druck in Pyrogalloltriäthyläther und Schwefelsäure. — $KC_{12}H_{17}O_6S$. — $Ba(C_{12}H_{17}O_6S)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

1.2.3-Trioxy-benzol-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6), Pyrogallol-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6) $C_6H_6O_9S_2 = (HO)_3C_6H(SO_3H)_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure + krystallisierter Pyroschwefelsäure auf Pyrogallol (DELAGE, *C. r.* **132**, 421). — Krystalle mit 4 H_2O, die nach 30-tägigem Stehen über konz. Schwefelsäure noch $2H_2O$ enthalten (D., *C. r.* **132**, 421). Wird durch 3 Mol. KOH neutralisiert (Phenolphthalein als Indicator) (D., *C. r.* **133**, 297). — Die wäßr. Lösung des Calciumsalzes bildet auf Zusatz der äquimolekularen Menge Kalkwasser bei Luftzutritt ein in Wasser lösliches violettblaues Oxydationsprodukt, das durch Alkohol aus der Lösung gefällt werden kann (D., *C. r.* **136**, 1202). — $(NH_4)_2C_6H_4O_9S_2 + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche, leicht verwitternde Tafeln (D., *C. r.* **133**, 299). — $Na_2C_6H_4O_9S_2 + 3^1/_2\,H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln (D., *C. r.* **133**, 299). — $K_2C_6H_4O_9S_2 + 2H_2O$. Krystalle (D., *C. r.* **133**, 299). — $CaC_6H_4O_9S_2 + 4H_2O$. Krystalle (D., *C. r.* **132**, 423). — $SrC_6H_4O_9S_2 + 3H_2O$. Krystallmasse; ziemlich löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr wenig löslich selbst in verd. Alkohol; färbt sich an feuchter

Luft rasch blau (D., *C. r.* **136**, 760). — $BaC_6H_4O_9S_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Krystalle (D., *C. r.* **132**, 422). — $Ba_3(C_6H_3O_9S_2)_2$. In Wasser unlösliches Pulver; löslich in Säuren (D., *C. r.* **136**, 761).

2. ***Sulfonsäure des 1.3.5-Trioxy-benzols*** $C_6H_6O_3 = (HO)_3C_6H_3$ (Bd. VI, S. 1092).

1.3.5-Trioxy-benzol-sulfonsäure-(2), Phloroglucinsulfonsäure $C_6H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Zusammenreiben von entwässertem Phloroglucin mit der berechneten Menge $H_2S_2O_7$ (SCHIFF, *A.* **178**, 191). — $KC_6H_5O_6S$ (bei 100°). Nadeln (aus wäßr. Alkohol).

OH, SO_3H, HO, OH

Phloroglucinsulfonyl-phloroglucinsulfonsäure $C_{12}H_{10}O_{11}S_2 = (HO)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Man erwärmt Phloroglucinsulfonsäure mit $POCl_3$, wäscht das erhaltene Produkt zuerst mit wasserfreiem Äther, dann mit Eiswasser und behandelt schließlich mit Wasser bei 50—60°; hierbei geht Phloroglucinsulfonyl-phloroglucinsulfonsäure in Lösung, während die Verbindung $C_{12}H_8O_{10}S_2$ (s. u.) ungelöst bleibt (SCHIFF, *A.* **178**, 191). — Gelbliches amorphes Pulver; löst sich sehr leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure, Salze usw. ausgefällt. — Geht beim Erwärmen mit verd. Säuren in Phloroglucinsulfonsäure über. Verhält sich gegen Leim, Eiweiß und Alkaloide wie Gerbsäure.

Verbindung $C_{12}H_8O_{10}S_2 = (HO)_2C_6H_2{<}{}^{SO_2 \cdot O}_{O \cdot SO_2}{>}C_6H_2(OH)_2$ (?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbes Pulver; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther (SCHIFF, *A.* **178**, 192). — Geht beim Kochen mit Wasser in Phloroglucinsulfonyl-phloroglucinsulfonsäure über.

b) Sulfonsäuren der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3$.

Sulfonsäuren der Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_3$.

1. ***Sulfonsäure des 1.3.5-Trioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_3 = (HO)_3C_{10}H_5$.

1.3.5-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) (?) $C_{10}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.5.7) (S. 230) durch Schmelzen mit Kali bei 280° (BAYER & Co., D. R. P. 80464; *Frdl.* **4**, 605). — Die neutralen Salze lösen sich in Wasser mit roter Farbe und schwach blauer Fluorescenz (B. & Co., D. R. P. 80464; *Frdl.* **4**, 605). — Verwendung für Polyazofarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 87583; *Frdl.* **4**, 782.

OH, HO_3S, OH (?), OH

2. ***Sulfonsäure des 1.3.8-Trioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_3 = (HO)_3C_{10}H_5$.

1.3.8-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 280) oder 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (S. 307) mit Ätzalkalien auf Temperaturen über 275° (BAYER & Co., D. R. P. 78604; *Frdl.* **4**, 604). — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Die neutralen Lösungen fluorescieren grünblau. — Liefert in essigsaurer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid einen orangefarbenen, mit 2 Mol.-Gew. einen braunen Farbstoff.

OH OH, HO_3S, OH

3. ***Sulfonsäure des 1.6.7-Trioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_3 = (HO)_3C_{10}H_5$ (Bd. VI, S. 1134).

1.6.7-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 291) durch Verschmelzen mit Alkalien (CASSELLA & Co., D. R. P. 110618, 112098; *Frdl.* **5**, 520, 935; FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 529). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser oder verd. Mineralsäuren 1.6.7-Trioxy-naphthalin (C. & Co.; F., S.). — Natriumsalz. Bräunliche Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F., S.). — $Ba(C_{10}H_7O_6S)_2$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (F., S.).

OH, HO, HO, SO_3H

c) Sulfonsäuren der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$.

Sulfonsäuren der Trioxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_3$.

1. ***Sulfonsäure des 4.4'.4''-Trioxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O_3 = (HO \cdot C_6H_4)_3CH$ (Bd. VI, S. 1143).

4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylmethan-α-sulfonsäure $C_{22}H_{22}O_6S = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot SO_3H$. *B.* Durch Zufügen einiger Tropfen verd. Schwefelsäure zu einer Lösung von 2 g α-Oxy-4.4'.4''-trimethoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1180) in 10 ccm Alkohol + 10 g konz.

Vgl. die Übersicht auf S. 232.

Natriumdisulfitlösung; die durch 25 ccm Wasser geklärte Flüssigkeit scheidet nach Zusatz von Natronlauge bei Eiskühlung das Natriumsalz der Sulfonsäure ab (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3028). — Wird aus dem Bariumsalz durch verd. Schwefelsäure als rotes Öl gefällt, das sich beim Erwärmen in α-Oxy-4.4'.4''-trimethoxy-triphenylmethan und schweflige Säure zersetzt. — $NaC_{22}H_{21}O_6S + {}^1/_2H_2O$. Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Färbt sich am Licht schnell rot.

2. ***Sulfonsäuren des 2.4.a-Trioxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VI, S. 1144).

2.4.α-Trioxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(5), 2.4-Dioxy-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(5) $C_{19}H_{16}O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Lacton der 2.4-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2633) in wäßr. Lösung mit Chromisulfat (v. LIEBIG, *A.* **360**, 257). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Äther). F: 186°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, ziemlich schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol.

[Strukturformel: SO_3H, HO—, —C(OH)(C_6H_5)$_2$, OH]

α-Oxy-2.4-dimethoxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(5), 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(5) $C_{21}H_{20}O_6S = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(SO_3H)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus 1 g 2.4-Dimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure (Bd. X, S. 454) mit 15 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (v. LIEBIG, *A.* **360**, 240). — Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 207—208° unter Rotfärbung. Gegen 330° tritt Zersetzung ein.

α-Oxy-2.4-dimethoxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(6), 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(6) $C_{21}H_{20}O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 g 2.4-Dimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-methylester (Bd. X, S. 454) und 20 ccm konz. Schwefelsäure bei 24-stdg. Stehen (v. LIEBIG, *A.* **360**, 240). — Blättchen. F: 221°. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung, mit Alkali grüne Fluorescenz.

[Strukturformel: SO_3H, $CH_3\cdot O$—, —C(OH)(C_6H_5)$_2$, $O\cdot CH_3$]

Anhydro-bis-[4-oxy-2-methoxy-triphenylcarbinol-disulfonsäure-(5.6)], 3.3'-Dimethoxy-4.4'-bis-[α-oxy-benzhydryl]-diphenyläther-tetrasulfonsäure-(5.6.5'.6') $C_{40}H_{34}O_{17}S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anhydro-bis-[4-oxy-2-methoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-methylester] (Bd. X, S. 454) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (v. LIEBIG, *A.* **360**, 241). — Nadeln (aus wäßr. Lösung mit Ammoniumsulfat). Die Lösung gibt mit Alkali grüne Fluorescenz, mit $FeCl_3$ keine Färbung.

[Strukturformel: HO_3S, HO_3S, $O\cdot CH_3$, $(C_6H_5)_2C\cdot OH$ — O — SO_3H, SO_3H, $CH_3\cdot O$, $HO\cdot C(C_6H_5)_2$]

4. Sulfonsäuren der Tetraoxy-Verbindungen.

1. Sulfonsäure des 1.2.4.5-Tetraoxy-benzols $C_6H_6O_4 = (HO)_4C_6H_2$ (Bd. VI, S. 1155).

1.2.4.5-Tetraoxy-benzol-disulfonsäure-(3.6), Hydroeuthiochronsäure $C_6H_6O_{10}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der Alkalisalze der 2.5-Dioxy-chinon-disulfonsäure-(3.6) (S. 353) mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, *A.* **146**, 50). — Die Lösungen der Alkalisalze werden an der Luft rasch rot, indem Salze der 2.5-Dioxy-chinon-disulfonsäure-(3.6) entstehen. Hydroeuthiochronsaure Salze werden durch Eisenchlorid dunkelbraunrot gefärbt. Sie reduzieren Silbernitratlösung augenblicklich. — $Na_2C_6H_4O_{10}S_2 + 2H_2O$. Säulen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $K_2C_6H_4O_{10}S_2 + 2H_2O$. Farblose Säulen. Nur in ganz trocknem Zustand beständig. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

[Strukturformel: OH, HO_3S—, —OH, HO—, —SO_3H, OH]

2. Sulfonsäure des 1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_4C_{10}H_8$ (Bd. VI, S. 1161).

1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-disulfonsäure-(x.x), 1.2.3.4-Tetraoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-disulfonsäure-(x.x) $C_{10}H_{12}O_{10}S_2 = (HO)_4C_{10}H_6(SO_3H)_2$. *B.* Durch Auflösen von 1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in 4 Tln. konz. Schwefelsäure (NEUHOFF, *A.* **136**, 345). — Die Salze sind leicht löslich. Ihre Lösungen färben sich beim Stehen gelbrot. — $CaC_{10}H_{10}O_{10}S_2$. Prismen.

3. Sulfonsäure des 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyls $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_3(OH)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VI, S. 1164).

3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl-disulfonsäure-(x.x'), Diresorcindisulfonsäure $C_{12}H_{10}O_{10}S_2 = HO_3S \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1 Tl. 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl und 4 Tln. konz. Schwefelsäure in der Kälte (SELCH, *M.* **14**, 5). — $PbC_{12}H_8O_{10}S_2 + 4H_2O$. Prismen; leicht löslich in heißem Wasser.

4. Sulfonsäuren des 1.4.9.10-Tetraoxy-anthracens $C_{14}H_{10}O_4$ (Bd. VI, S. 1176).

Leukochinizarinsulfonsäuren $C_{14}H_{10}O_7S = (HO)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3 \cdot SO_3H$ bezw. $(HO)_2C_6H_2{<}\begin{matrix}CO\\CH(OH)\end{matrix}{>}C_6H_3 \cdot SO_3H$ s. S. 354.

F. Oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_9H_{16}O$.

1. ***Sulfonsäure des 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanons-(5)*** $C_9H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_7O$ (Bd. VII, S. 30).

1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-sulfonsäure-(3) $C_9H_{16}O_4S = H_2C{<}\begin{matrix}CO\text{———}CH_2\\C(CH_3)_2 \cdot CH_2\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}SO_3H\\CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Isophoron (Bd. VII, S. 65) durch 14-tägiges Behandeln mit SO_2 und Wasser (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 215). — $NaC_9H_{15}O_4S$. Weiße Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_9H_{15}O_4S)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser durch Alkohol).

2. ***Sulfonsäure des 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanons-(2)*** $C_9H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6O$ (Bd. VII, S. 31).

1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2)-sulfonsäure-(3 oder 3[1]), Dihydrocampherphoronsulfonsäure $C_9H_{16}O_4S = \begin{matrix}H_2C\text{—}CH_2\\CH_3 \cdot HC\text{—}CO\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}SO_3H\\CH(CH_3)_2\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}H_2C\text{—}CH_2\\CH_3 \cdot HC\text{—}CO\end{matrix}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch 14-tägiges Behandeln von Campherphoron (Bd. VII, S. 68) mit SO_2 und Wasser (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 232). — Gibt bei der Wasserdampfdestillation der alkal. Lösung nach KERP, MÜLLER β-Campherphoron (Bd. VII, S. 69), nach WALLACH, COLLMANN (*A.* **331**, 331) wieder Campherphoron. — $Ba(C_9H_{15}O_4S)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol durch Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (KE., M.).

b) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

1. Sulfonsäuren des Camphers $C_{10}H_{16}O$ (Bd. VII, S. 101).

Campher-β-sulfonsäure.

Campher-sulfonsäure-(6 oder 1[1]), Campher-β-sulfonsäure[1] $C_{10}H_{16}O_4S =$

$$\begin{matrix}HO_3S \cdot HC\text{—}C(CH_3)\text{—}CO\\ \mid \quad C(CH_3)_2 \quad \mid\\ H_2C\text{—}CH\text{——}CH_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}H_2C\text{—}C(CH_2 \cdot SO_3H)\text{—}CO\\ \mid \quad C(CH_3)_2 \quad \mid\\ H_2C\text{—}CH\text{——}CH_2\end{matrix}.$$

[1]) Bezifferung des Campher-Skeletts s. Bd. VII, S. 117.

a) ***[d-Campher]-sulfonsäure-(6 oder 1[1]), [d-Campher]-β-sulfonsäure, Camphersulfonsäure von Reychler*** $C_{10}H_{16}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. BREDT, ROCHUSSEN, HEUSCH, *B.* **35**, 1290 Anm.; ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1444, 1469; ferner nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910]: WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* **56**, 640; BURGESS, LOWRY, *Soc.* **127**, 279. — *B.* 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid werden mit 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure unter Kühlung mittels Kältegemisches gemengt und dann mit 1 Mol.-Gew. grobgepulvertem Campher versetzt; die nach einiger Zeit auskrystallisierende Sulfonsäure wird abgesaugt und mit Äther gewaschen (REYCHLER, *Bl.* [3] **19**, 120). Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Essigester (A., L., *Soc.* **81**, 1447). Das Brucinsalz der [d-Campher]-β-sulfonsäure scheidet sich beim Behandeln von dl-Campher-β-sulfonsäure (S. 316) mit Brucin zuerst aus; man zerlegt es mit Barytwasser (REWALD, *B.* **42**, 3136). — Prismen (aus Eisessig oder Essigester). Verändert sich nicht bis ca. 190°; F: 193° (Gasentw. und Bräunung) (REY., *Bl.* [3] **19**, 121), 193—195° (Zers.) (REW.). Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Eisessig, sehr leicht in Wasser, zerfließt an feuchter Luft (REY., *Bl.* [3] **19**, 122). $[\alpha]_D^{20}$: +44° (in einem Gemisch aus 9 Tln. Essigester und 1 Tl. Alkohol; p = 4—4,6), +43,5° (in Alkohol; p = 4—4,6), +21,5° (in Wasser; p = 4—4,6) (REY., *Bl.* [3] **27**, 982), +22,60° (in Wasser; p = 8,3) (REW.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 1342. — Beim Erhitzen auf ca. 200° tritt Carvacrolgeruch auf (REY., *Bl.* [3] **19**, 123). Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht keine Camphersäure (A., L., *Soc.* **81**, 1441). Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd führt zur Bildung von α-Campholensäure (Bd. IX, S. 71) (BREDT, ROCHUSSEN, HEUSCH, *B.* **35**, 1290 Anm.). Verwendung zur Spaltung des inaktiven Methyläthylphenylbenzylammoniumhydroxyds (Syst. No. 1695) in die akt. Komponenten: JONES, *Soc.* **83**, 1419; **85**, 225; WEDEKIND, FRÖHLICH, *B.* **39**, 4439. Verwendung als Katalysator bei der Darstellung von Acetaten, Butyraten und Benzoaten und einiger Alkohole und Phenole mittels der Säureanhydride: REY., *C.* **1908** I, 1042. — $NH_4C_{10}H_{15}O_4S$ (bei 100°) (POPE, PEACHEY, *Soc.* **75**, 1085). Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung schmeckt erfrischend mit süßem Nachgeschmack (REY., *Bl.* [3] **19**, 123). $[\alpha]_D^{16}$: +21,0° (in Wasser; 0,2503 g in 25 ccm Lösung) (PO., PE.). $[\alpha]_D^{10}$: +19,9°; $[\alpha]_D^{25}$: +20,7°; $[\alpha]_D^{50}$: +23,1° (in Wasser; p = 1,6 bis 2) (THOMAS, JONES, *Soc.* **89**, 284). — Bariumsalz. Krystallinisch, löslich in Wasser (REY., *Bl.* [3] **19**, 123). — Zinksalz. $[\alpha]_D^{19}$: +15,24° (in Wasser; c = 2,001), +13,5° (in Wasser; c = 1,0008) (SMILES, HILDITCH, *Soc.* **91**, 523). — $Ce_2(C_{10}H_{15}O_4S)_6 + 20H_2O$. Farblose Krystalle (aus Wasser); sehr leicht löslich in Wasser (MORGAN, CAHEN, *Soc.* **91**, 477). — $Th(C_{10}H_{15}O_4S)_4 + 9H_2O$. Krystalle (MARTINDALE, *C.* **1905** II, 881). — Salz der d-[Methyläthylthetinbase] $C_{15}H_{26}O_6S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Aus dem Salz der dl-Methyläthylthetinbase (Bd. III, S. 248) durch fraktionierte Krystallisation (POPE, PEACHEY, *Soc.* **77**, 1072). Krystalle (aus Alkohol-Äther). F: 118—120°. $[\alpha]_D$: +18,6° (in Wasser; 0,7224 g in 25,1 ccm Lösung). — Salz des d-[Methyläthylpropylzinnhydroxyds] $C_{16}H_{30}O_4SSn = (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Sn\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Man schüttelt inaktives Methyläthylpropylzinnjodid (Bd. IV, S. 634) mit einer warmen wäßr. Lösung von [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber, filtriert und verdampft; es scheidet sich das [d-Campher]-β-sulfonat der d-Zinnbase ab; beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man das gleiche Salz (weil sich die l-Base racemisiert und dann das Salz der d-Base als das schwerer lösliche krystallisiert) (POPE, PEACHEY, *P. Ch. S.* No. 219). Platten. F: 125—126°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Rechts drehend (in verd. wäßr. Lösung). — Salz des [d-Campher]-oxims $C_{10}H_{17}ON + C_{10}H_{16}O_4S + H_2O$. *B.* 60 g dl-Campher-oxim (Bd. VII, S. 135) und 90 g [d-Campher]-β-sulfonsäure löst man in siedendem Aceton und krystallisiert das so erhaltene Salz aus Äther fraktioniert; das Salz des [d-Campher]-oxims scheidet sich eher aus (POPE, *Soc.* **75**, 1106). Farblose Nadeln (aus Äther), Tafeln (aus kaltem Aceton). Rhombisch bisphenoidisch (PO.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 705). F: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther und Essigester. $[\alpha]_D^{21}$: +4,3° (in absol. Alkohol, 0,4377 g in 25 ccm Lösung). — Salz des [l-Campher]-oxims. Aus den äther. Mutterlaugen des [d-Campher]-oxim-Salzes (s. o.) (POPE, *Soc.* **75**, 1108). Nadeln (aus kaltem Äther oder Aceton). F: 90—91°.

Oxim der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{17}O_4NS = HO\cdot N{:}C_{10}H_{15}\cdot SO_3H$. *B.* Aus Campher-β-sulfonsäure in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd in konz. wäßr. Lösung (REYCHLER, *Bl.* [3] **19**, 125). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 177° bis 178° (Zers.). Löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol.

[d-Campher]-β-sulfonsäure-o-tolylester $C_{17}H_{22}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von o-Kresol in NaOH mit Campher-β-sulfochlorid auf dem Wasserbade (HILDITCH, *Soc.* **95**, 338). — Prismen. F: 58°. $[\alpha]_D^{21}$: +45,8° (in Chloroform; p = 5).

[(d-Campher)-β-sulfonsäure]-[2-methoxy-4-propenyl-phenyl]-ester, Isoeugenol-[(d-campher)-β-sulfonat] $C_{20}H_{26}O_5S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Isoeugenol (Bd. VI, S. 955) in NaOH mit Campher-β-sulfochlorid

auf dem Wasserbade (H., *Soc.* **95**, 338). — Blättchen (aus Petroläther + Benzol). F: 112° bis 113°. $[\alpha]_D^{21}$: +27,6° (in Chloroform; p = 5).

[(d-Campher)-β-sulfonsäure]-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenol-[(d-campher)-β-sulfonat] $C_{20}H_{26}O_5S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Eugenol in NaOH mit Campher-β-sulfochlorid auf dem Wasserbade (H., *Soc.* **95**, 338). — Öl. Erstarrt bei —10° zu weißen Krystallen. $[\alpha]_D^{21}$: +27,8° (in Chloroform; p = 5).

[(d-Campher)-β-sulfonsäure]-[2-formyl-phenyl]-ester, [(d-Campher)-β-sulfonyl]-salicylaldehyd $C_{17}H_{20}O_5S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in NaOH mit Campher-β-sulfochlorid auf dem Wasserbade (H., *Soc.* **95**, 338). — Weiße Prismen. F: 123°. Mäßig löslich in Alkohol und Chloroform. $[\alpha]_D^{21}$: +38,8° (in Chloroform; p = 5).

[d-Campher]-β-sulfonsäure-chlorid, [d-Campher]-β-sulfochlorid $C_{10}H_{15}O_3ClS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Campher-β-sulfonsäure mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 in der Kälte (REYCHLER, *Bl.* [3] **19**, 124) oder mit überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbad (SMILES, HILDITCH, *Soc.* **91**, 522). — Prismen (aus Äther). F: 67—68° (R.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, leicht in Äther (R.). $[\alpha]_D^{18}$: +31,1° (in Chloroform; c = 10) (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1447).

[d-Campher]-β-sulfonsäure-bromid, [d-Campher]-β-sulfobromid $C_{10}H_{15}O_3BrS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2Br$. *B.* Aus campher-β-sulfonsaurem Kalium und PBr_5 (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1447). — Vierseitige Tafeln (aus Äther). F: 93°; $[\alpha]_D^{18}$: +26,0° (in Chloroform; c = 10) (A., L., *Soc.* **81**, 1447). — Durch Erhitzen auf 130°, am besten durch kurzes Kochen der Lösung in Xylol, entsteht β-Brom-campher (Bd. VII, S. 123) (A., L., *Soc.* **81**, 1464).

[d-Campher]-β-sulfonsäure-amid, [d-Campher]-β-sulfamid $C_{10}H_{17}O_3NS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Campher-β-sulfochlorid und konz. wäßr. Ammoniak, neben Anhydro-[campher-β-sulfamid] $C_{10}H_{15}{<}\begin{matrix}N\\ \vert\\ SO_2\end{matrix}$ (bezw. desmotrope Form) (Syst. No. 4193) (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1448; vgl. REYCHLER, *Bl.* [3] **19**, 124). — Prismen (aus Alkohol). F: 132°; $[\alpha]_D^{17}$: +1,5° (in Chloroform; c = 10) (A., L.). Krystallisiert aus Acetanhydrid unverändert (A., L.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 1343. — Gibt bei ca. 170° Gas ab und geht in die Anhydroverbindung $C_{10}H_{15}O_2NS$ über (A., L.). Bei der Einw. von Brom in Eisessig können Anhydro-[α-brom-campher-β-sulfamid] $C_{10}H_{14}Br{<}\begin{matrix}N\\ \vert\\ SO_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4193) oder die damit stereoisomeren α'-Bromverbindungen, bei Anwesenheit überschüssigen Broms Anhydro-[α.α'-dibrom-campher-β-sulfamid] erhalten werden (A., L.). Geht in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat in Anhydro-[campher-β-sulfamid] über (L., MAGSON, *Soc.* **89**, 1046).

b) ***[l-Campher]-sulfonsäure-(6 oder 1¹), [l-Campher]-β-sulfonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3H$. *B.* Aus l-Campher (Bd. VII, S. 134) mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 80). Das Brucinsalz der [l-Campher]-β-sulfonsäure findet sich in der Mutterlauge vom Brucinsalz der d-Säure (vgl. S. 315); man zerlegt es mit Barytwasser (REWALD, *B.* **42**, 3136). — Krystalle (aus Eisessig). F: 193—195° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: —20,75° (in Wasser; p = 3,716) (R.). — Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{17}$: —20,7° (in Wasser; 0,4965 g in 25,1 ccm Lösung).

c) ***dl-Campher-sulfonsäure-(6 oder 1¹), dl-Campher-β-sulfonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3H$. *B.* Aus 100 g dl-Campher (Bd. VII, S. 135) mit 135 g Essigsäureanhydrid und 98 g konz. Schwefelsäure nach 4 Tagen (REWALD, *B.* **42**, 3136). — Krystalle (aus Eisessig). Läßt sich durch Überführung in das Brucinsalz in die optischen Komponenten spalten.

Substitutionsprodukte der Campher-β-sulfonsäure [1]).

3-Chlor-[d-campher]-sulfonsäure-(6 oder 1¹), α-Chlor-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4ClS = \begin{matrix}OC\\ \vert\\ ClHC\end{matrix}{>}C_8H_{13}\cdot SO_3H$. *B.* Man läßt α-Chlor-campher (Bd. VII, S. 117) mit 1 Mol.-Gew. Schwefelsäure und 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid einen Tag stehen und erhitzt dann 2 Stdn. auf dem Wasserbad (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1451). — Absorptionsspektrum des Kaliumsalzes im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 1343. — Geht in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Alkali teilweise in eine stereoisomere Verbindung über (LOWRY, MAGSON, *Soc.* **89**, 1045). — Ammoniumsalz. Platten; sehr leicht löslich in Wasser (A., L.). —

[1]) Bezifferung des Campher-Skeletts s. Bd. VII, S. 117.

$Ca(C_{10}H_{14}O_4ClS)_2 + 6H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (A., L.). — Bariumsalz. Blättchen (aus Wasser); weniger löslich als das Calciumsalz (A., L.).

Chlorid $C_{10}H_{14}O_3Cl_2S = OC_{10}H_{14}Cl\cdot SO_2Cl$. Krystalle (aus Äther). F: 60°; $[\alpha]_D^{11}$: +80,8° (in Chloroform; c = 5) (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1452).

Bromid $C_{10}H_{14}O_3ClBrS = OC_{10}H_{14}Cl\cdot SO_2Br$. Zersetzt sich beim Erhitzen in SO_2 und α-Chlor-β-brom-campher (Bd. VII, S. 124) (A., L., *Soc.* **81**, 1452).

Amid $C_{10}H_{16}O_3NClS = OC_{10}H_{14}Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 141°; $[\alpha]_D^{15}$: +83,2° (in Aceton, c = 5) (A., L., *Soc.* **81**, 1452). — Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 1343. — Essigsäureanhydrid erzeugt Anhydro-[α-chlor-campher-β-sulfamid] $C_{10}H_{14}Cl{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{SO_2}$ (Syst. No. 4193) (A., L.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Anhydro-[campher-β-sulfamid] (A., L.). Mit Chlor in Eisessig erhält man Anhydro-[$\alpha.\alpha'$-dichlor-campher-β-sulfamid] (A., L.). Geht bei Gegenwart von Natriumäthylat teilweise in eine stereoisomere Verbindung über (LOWRY, MAGSON, *Soc.* **89**, 1047).

3-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(6 oder 1[1]), α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC}{BrHC}{>}C_8H_{13}\cdot SO_3H$. *B.* Aus α-Brom-campher (Bd. VII, S. 120) durch eine Mischung von 1 Mol.-Gew. H_2SO_4 und 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1451). — Absorptionsspektrum des Kaliumsalzes im Ultraviolett: L., DESCH, *Soc.* **95**, 1342. — Geht in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Alkali teilweise in eine stereoisomere Verbindung über (L., MAGSON, *Soc.* **89**, 1045). — Ammoniumsalz. $[\alpha]_D$: +83,55° (0,9004 g des 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Salzes in 25 ccm wäßr. Lösung) (POPE, BECK, *Soc.* **91**, 460). — $KC_{10}H_{14}O_4BrS + 4H_2O$. Täfelchen (aus Wasser) (A., L.). — $Ca(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 6H_2O$. Platten (aus Wasser); leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (A., L.), $[\alpha]_D$: +92,3° (0,4348 g der bei 100° getrockneten Substanz in 25 ccm wäßr. Lösung) (P., B., *Soc.* **91**, 460).

Chlorid $C_{10}H_{14}O_3ClBrS = OC_{10}H_{14}Br\cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Äther oder Benzol). F: 65°. $[\alpha]_D^{5}$: +104° (in Chloroform; c = 10); leicht löslich in Chloroform, weniger in Äther und Benzol (AMRSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1451).

Bromid $C_{10}H_{14}O_3Br_2S = OC_{10}H_{14}Br\cdot SO_2Br$. F: 61°; $[\alpha]_D^{12}$: +119° (in Chloroform; c = 4); erleidet an der Luft Hydrolyse; zersetzt sich bei 130° in SO_2 und $\alpha.\beta$-Dibrom-campher (Bd. VII, S. 126) (A., L., *Soc.* **81**, 1451).

Amid $C_{10}H_{16}O_3NBrS = OC_{10}H_{14}Br\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 156°; $[\alpha]_D^{17}$: +106° (in Aceton; c = 5) (A., L., *Soc.* **81**, 1451). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: L., DESCH, *Soc.* **95**, 1343. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Campher-β-sulfamid (A., L.). Mit Brom entsteht Anhydro-[$\alpha.\alpha'$-dibrom-campher-β-sulfamid] $C_{10}H_{13}Br_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{SO_2}$ (Syst. No. 4193) (A., L.). Beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure erhält man ein Gemisch von Anhydro-[α-brom-campher-β-sulfamid] und Anhydro-[α'-brom-campher-β-sulfamid] (A., L.). Kochen mit Essigsäureanhydrid führt lediglich zu Anhydro-[α-brom-campher-β-sulfamid] (A., L.). Geht in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat teilweise in eine stereoisomere Verbindung über (L., MAGSON, *Soc.* **89**, 1047).

Campher-π-sulfonsäure.

Campher-sulfonsäure-(7[1]), Campher-π-sulfonsäure[1]) $C_{10}H_{16}O_4S$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{lll} H_2C & \text{---}C(CH_3)\text{---} & \text{---}CO \\ & CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot SO_3H & \\ H_2C & CH\text{---} & \text{---}CH_2 \end{array}$$

a) ***[d-Campher]-sulfonsäure-(7[1]), [d-Campher]-π-sulfonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4S = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC}{H_2C}{>}C_8H_{13}\cdot SO_3H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht, optisch nicht völlig rein, aus dem Ammoniumsalz der zum geringen Teil racemisierten (vgl. KIPPING, *Soc.* **79**, 370) α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (S. 319) mit Zinkstaub und verd. wäßr. Ammoniak (K., POPE, *Soc.* **67**, 358).

[d-Campher]-π-sulfonsäure-chlorid, [d-Campher]-π-sulfochlorid $C_{10}H_{15}O_3ClS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf das Ammoniumsalz der [d-Campher]-π-sulfonsäure (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 358). — Tetraederähnliche Krystalle (aus kaltem Essigester).

[1]) Bezifferung des Campher-Skeletts s. Bd. VII, S. 117.

Rhombisch bisphenoidisch (K., P., *Soc.* **63**, 566; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 705). F: 137,5°; $[\alpha]_D^{14}$: +128,7° (in Chloroform; 1,3372 g in 25 ccm Lösung); fast unlöslich in kaltem Petroläther, sonst leicht löslich (K., P., *Soc.* **63**, 565). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 175° bis schließlich ca. 190° π-Chlor-campher (Bd. VII, S. 119) (K., P., *Soc.* **67**, 377).

[d-Campher]-π-sulfonsäure-bromid, [d-Campher]-π-sulfobromid $C_{10}H_{15}O_3BrS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2Br$. *B.* Durch Behandeln des Ammoniumsalzes der Säure mit PBr_5 (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 364). — Tetraeder- oder oktaeder-ähnliche Krystalle (aus kaltem Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (K., P., *Soc.* **67**, 365; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 705). F: 144—145° (Zers.); leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwerer in Äther, schwer löslich in heißem Petroläther; $[\alpha]_D^{18}$: +145° (in Chloroform; 1,8820 g in 25 ccm Lösung) (K., P., *Soc.* **67**, 365). — Zerfällt bei kurzem Erhitzen auf ca. 155° in SO_2 und π-Brom-campher (Bd. VII, S. 123) (K., P., *Soc.* **67**, 382).

[d-Campher]-π-sulfonsäure-amid, [d-Campher]-π-sulfamid $C_{10}H_{17}O_3NS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. wäßr. Ammoniak (KIPPING, POPE, *Soc.* **63**, 567). — Krystalle (aus kaltem Essigester). Tetragonal (trapezoedrisch?) (K., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 706). F: 136—137°. $[\alpha]_D^{15}$: +93,6° (in Alkohol; 0,5629 g in 25 ccm Lösung).

b) ***dl-Campher-sulfonsäure-(7[1]), dl-Campher-π-sulfonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4S = \overset{OC}{\underset{H_2C}{|}}>C_8H_{13}\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch Einw. von rauchender Schwefelsäure oder von Chlorsulfonsäure auf d-Campher (KIPPING, POPE, *Soc.* **63**, 549, 552). Zur Reinigung stellt man das Chlorid dar und kocht dieses mit Wasser (K., P., *Soc.* **63**, 573). — Zerfließliche Blättchen (aus Wasser). F: 56—58°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; die wäßr. Lösung schmeckt sauer und ziemlich bitter (K., P., *Soc.* **63**, 573). — $NaC_{10}H_{15}O_4S + 3H_2O$. Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton (K., P., *Soc.* **63**, 574). — $KC_{10}H_{15}O_4S + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser); leicht löslich in Alkohol und Aceton (K., P., *Soc.* **63**, 575). — $Ba(C_{10}H_{15}O_4S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Krystallinisch (K., P., *Soc.* **63**, 575).

dl-Campher-π-sulfonsäure-chlorid, dl-Campher-π-sulfochlorid $C_{10}H_{15}O_3ClS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz, besser dem Ammoniumsalz der Campher-π-sulfonsäure mit PCl_5 (K., P., *Soc.* **63**, 550, 554, 564; **67**, 357). — Prismen (aus kaltem Essigester). Schmilzt unscharf von 106° ab; die einmal geschmolzene und wieder erstarrte Substanz zeigt bei abermaligem Erhitzen den Schmelzpunkt 105,5—106,5° (K., P., *Soc.* **63**, 561, 562, 563). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in den gebräuchlichen Mitteln, schwer in heißem, fast unlöslich in kaltem Petroläther (K., P., *Soc.* **63**, 563). — Beim Erhitzen auf ca. 190° entsteht π-Chlor-dl-campher (Bd. VII, S. 136) (K., P., *Soc.* **67**, 379).

dl-Campher-π-sulfonsäure-bromid, dl-Campher-π-sulfobromid $C_{10}H_{15}O_3BrS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Säure und PBr_5 (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 359). — Krystalle (aus Essigester) (K., P., *Soc.* **67**, 359). — Beim Erhitzen auf 145—155° entsteht π-Brom-dl-campher (Bd. VII, S. 136) (K., P., *Soc.* **67**, 387).

dl-Campher-π-sulfonsäure-amid, dl-Campher-π-sulfamid $C_{10}H_{17}O_3NS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dl-Campher-π-sulfochlorid mit konz. wäßr. Ammoniak (KIPPING, POPE, *Soc.* **63**, 570). — Täfelchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (K., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 706). F: 133,5—136,5°. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Chloroform, fast unlöslich in siedendem Petroläther.

Substitutionsprodukte der Campher-π-sulfonsäuren [1]).

3-Chlor-[d-campher]-sulfonsäure-(7[1]), α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4ClS = \overset{OC}{\underset{ClHC}{|}}>C_8H_{13}\cdot SO_3H$. Nach KIPPING, *Soc.* **87**, 628, besteht die α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure aus einem Gemisch von Stereoisomeren (α.α'-Isomerie in der Gruppe CHCl; vgl. Bd. VII, S. 117). Die meisten bisher erhaltenen Salze dürften nach KIPPING ebenfalls Gemische von Stereoisomeren gewesen sein. — *B.* Aus 1 Tl. α-Chlor-campher (Bd. VII, S. 117) und 5 Tln. rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) (K., POPE, *Soc.* **63**, 593). Man stellt das Natriumsalz her, behandelt es mit PCl_5 und zersetzt das erhaltene Chlorid durch Kochen mit Wasser (K., P., *Soc.* **63**, 600). Man erwärmt 100 g α-Chlor-campher in 200 g Chloroform mit 75 g Chlorsulfonsäure ca. 12 Stdn. auf dem Wasserbad, gießt in Wasser, neutralisiert mit Kalk und setzt das Calciumsalz in heißer wäßr. Lösung mit Ammoniumcarbonat um (K., P., *Soc.* **67**, 357). — Die Säure scheidet sich aus der wäßr. Lösung beim Verdunsten über konz. Schwefelsäure in wasserhaltigen Täfelchen aus; sie schmilzt wasserfrei bei ca. 185°; sehr leicht löslich in Alkohol (K., P., *Soc.* **63**, 600). — $NH_4C_{10}H_{14}O_4ClS$. Prismen (durch Eindunsten der wäßr. Lösung). Monoklin sphenoidisch (K., P., *Soc.* **63**, 601; vgl. *Groth,*

---

[1]) Bezifferung des Campher-Skeletts s. Bd. VII, S. 117.

Ch. Kr. **3**, 708); leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton (K., P.). — $NaC_{10}H_{14}O_4ClS + 5H_2O$. Nadeln (aus kaltem Wasser); leicht löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{10}$: + 64° (1,0052 g wasserhaltiges Salz in 50 ccm wäßr. Lösung) (K., P., *Soc.* **63**, 603). — $KC_{10}H_{14}O_4ClS + 4H_2O$. Nadeln (aus kaltem Wasser); leicht löslich in Alkohol und Aceton (K., P., *Soc.* **63**, 603). — $Ba(C_{10}H_{14}O_4ClS)_2 + 5^1/_2H_2O$. Filzig (aus Wasser); leicht löslich in Wasser und Alkohol; $[\alpha]_D^{10}$: + 46,8° (1,0407 g wasserhaltiges Salz in 50 ccm wäßr. Lösung) (K., P., *Soc.* **63**, 603).

Chlorid $C_{10}H_{14}O_3Cl_2S = OC_{10}H_{14}Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz mit PCl_5 (Kipping, Pope, *Soc.* **67**, 357). — Oktaederähnliche Krystalle (aus Chloroform). Rhombisch (bisphenoidisch) (K., P., *Soc.* **63**, 595; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 707). F: 123—124°; leicht löslich in Chloroform, Äther, Eisessig, schwer in siedendem, fast unlöslich in kaltem Ligroin; $[\alpha]_D^7$: + 110,5° (in Chloroform; 2 g in 50 ccm Lösung) (K., P., *Soc.* **63**, 595). — Liefert bei $^1/_4$-stdg. Erhitzen auf 160—180° α.π-Dichlor-campher (Bd. VII, S. 120) (K., P., *Soc.* **67**, 389).

Bromid $C_{10}H_{14}O_3ClBrS = OC_{10}H_{14}Cl \cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz und PBr_5 (Kipping, Pope, *Soc.* **67**, 369). — Platten (aus Benzol-Petroläther), Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt gegen 145° (Zers.); $[\alpha]_D^{15}$: + 129,8° (in Chloroform; 2,1022 g in 25 ccm Lösung) (K., P., *Soc.* **67**, 370). — Durch kurzes Erhitzen auf 150° entsteht α-Chlor-π-brom-campher (Bd. VII, S. 124) (K., P., *Soc.* **67**, 393).

Amid $C_{10}H_{16}O_3NClS = OC_{10}H_{14}Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit konz. wäßr. Ammoniak (Kipping, Pope, *Soc.* **63**, 599). — Anscheinend Krystallalkohol enthaltende Krystalle (aus kaltem Alkohol), die an der Luft rasch trüb werden. Hexagonal. F: 149,5—150,5°. Mäßig leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Chloroform, fast unlöslich in siedendem Petroläther.

3-Brom-campher-sulfonsäure-(7¹), α-Brom-campher-π-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS = \begin{matrix} OC \\ BrHC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{13} \cdot SO_3H$.

a) ***3-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(7¹), α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure*** $C_{10}H_{15}O_4BrS = \begin{matrix} OC \\ BrHC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{13} \cdot SO_3H$. Nach Kipping, *Soc.* **87**, 628, besteht die α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure aus einem Gemisch von Stereoisomeren (α.α'-Isomerie in der Gruppe CHBr; vgl. Bd. VII, S. 117). Die meisten bisher erhaltenen Salze dürften nach Kipping ebenfalls Gemische von Stereoisomeren gewesen sein. — *B.* Man behandelt 100 g α-Brom-campher (Bd. VII, S. 120) mit 500 g rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) und gießt nach einigen Minuten auf Eis (K., Pope, *Soc.* **63**, 577). Man erwärmt 100 g α-Brom-campher in 200 g Chloroform mit 75 g Chlorsulfonsäure ca. 12 Stdn. auf dem Wasserbad, gießt in Wasser, neutralisiert mit Kalk und setzt das Calciumsalz in heißer wäßr. Lösung mit Ammoniumcarbonat um (K., Po., *Soc.* **67**, 356; vgl. Marsh, Cousins, *Soc.* **59**, 970). Zur Darstellung der freien Säure kocht man die wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes mit überschüssigem Bariumhydroxyd, behandelt die heiße Lösung mit CO_2, versetzt das erhitzte Filtrat vorsichtig mit verd. Schwefelsäure und konzentriert auf dem Wasserbad (Po., Peachey, *Soc.* **73**, 895). — Wasserhaltige Pyramiden (aus Wasser). Tetragonal (K., Po., *Soc.* **63**, 585; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 678). Schmilzt wasserfrei bei 195—196° (K., Po., *Soc.* **63**, 585). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; $[\alpha]_D^{15}$: + 88,27° (in Wasser; 0,6443 g in 25 ccm Lösung) (K., Po., *Soc.* **63**, 585); $[\alpha]_D^{20,5}$: + 92,3° bezw. + 86,6° (in Wasser; c = 14,952 bezw. = 0,5183) (Walden, *Ph. Ch.* **15**, 199); $[\alpha]_D^{20,5}$: + 110,4° (in einem Gemisch von 93 Tln. Aceton mit 7 Tln. Wasser; c = 1,0366) (W., *Ph. Ch.* **15**, 205). Drehung und elektrolytische Dissoziation der Säure und verschiedener ihrer Metallsalze bei verschiedenen Konzentrationen: W., *Ph. Ch.* **15**, 199. Absorptionsspektrum des Ammoniumsalzes im Ultraviolett: Lowry, Desch, *Soc.* **95**, 1343. Die Säure ist zur Zerlegung racemischer Basen in die optisch aktiven Komponenten geeignet (Po., Peachey, *Soc.* **73**, 895). — Durch Oxydation mit ammoniakalischer Permanganatlösung geht die Säure in π-Sulfo-camphersäure (S. 405) über (Lapworth, Kipping, *Soc.* **71**, 8). Auch durch mehrstündiges Kochen des Ammoniumsalzes mit Salpetersäure (D: 1,4) erhält man neben sirupösen Produkten π-Sulfo-camphersäure (La., K., *Soc.* **71**, 17), während bei 50-stdg. Kochen von 25 g Ammoniumsalz mit einem Gemisch von 170 g Salpetersäure (D: 1,42) und 200 g Wasser α.α'-Dibrom-campher-π-sulfonsäure (S. 321) und etwas Dibromcamphersulfolacton $C_{10}H_{12}O_4Br_2S$ (S. 321) entstehen (La., K., *Soc.* **71**, 19; La., *Soc.* **75**, 559). α.α'-Dibrom-campher-π-sulfonsäure wird ferner durch Erhitzen des Ammoniumsalzes mit Brom und Wasser auf 110—120° im geschlossenen Rohr erhalten (La., *Soc.* **75**, 561). — $NH_4C_{10}H_{14}O_4BrS$. Prismen (aus kaltem Wasser). Monoklin sphenoidisch (K., Po., *Soc.* **63**, 589; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 708). Schmilzt bei 270° unter stürmischer Zersetzung (Marsh, Cousins, *Soc.* **59**, 973). $[\alpha]_D^9$: + 84,78° (in Wasser; 1,1500 g in 25 ccm Lösung) (K., Po., *Soc.* **63**, 589); $[\alpha]_D^{18,5}$: + 84,4° (in Wasser; 0,4531 g in 25 ccm Lösung) (Po., Harvey, *Soc.* **79**, 76). $[\alpha]_D^{10}$: + 83,5°; $[\alpha]_D^{20}$: + 84,7°;

$[\alpha]_D^{20}$: +89,0° (in Wasser; p = ca. 1) (THOMAS, JONES, *Soc.* **89**, 285). — $LiC_{10}H_{14}O_4BrS + 2H_2O$. Nädelchen; leicht löslich in Wasser (K., Po., *Soc.* **63**, 592). — $NaC_{10}H_{14}O_4BrS + 5H_2O$ (MA., C., *Soc.* **59**, 572; K., Po., *Soc.* **63**, 589). Rechteckige Platten (aus kaltem Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 52° (M., C.). Für wasserfreies Salz ist: $[\alpha]_D^{8}$: +80,2° (in Wasser; 1,0326 g wasserhaltiges Salz in 25 ccm Lösung) (K., Po.). — $KC_{10}H_{14}O_4BrS + 1^1/_2 H_2O$. Platten (aus kaltem Wasser); sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol; für wasserfreies Salz ist $[\alpha]_D^{10}$: +76,96° (in Wasser; 1,2303 g wasserhaltiges Salz in 25 ccm Lösung) (K., Po., *Soc.* **63**, 591). — $AgC_{10}H_{14}O_4BrS + H_2O$. Für wasserfreies Salz ist $[\alpha]_D$: +62,5° (in Wasser; 0,3890 g wasserhaltiges Salz in 20 ccm Lösung) (MEISENHEIMER, *B.* **41**, 3973, Anm.). — $Ba(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 5^1/_2 H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser; für wasserfreies Salz ist $[\alpha]_D^{8}$: +72,5° (in Wasser; 1,4732 g wasserhaltiges Salz in 25 ccm Lösung) (K., Po., *Soc.* **63**, 590). — Zinksalz. Sechsseitige Platten (aus kaltem Wasser) (K., Po., *Soc.* **63**, 592). — Salz der d-[Methyläthylthetinbase] $C_{15}H_{25}O_6BrS_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Man behandelt das inakt. Bromid $HO_2C\cdot CH_2\cdot S(CH_3)(C_2H_5)Br$ (Bd. III, S. 248) mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber und unterwirft das erhaltene Salz wiederholter fraktionierter Krystallisation aus feuchtem Aceton (POPE, PEACHEY, *Soc.* **77**, 1073). Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus feuchtem Aceton). Für wasserfreies Salz ist $[\alpha]_D$: +62,7° (in Wasser; 0,6594 g wasserhaltiges Salz in 25,1 ccm Lösung). — Salz des d-Methyläthylpropylzinnhydroxyds $C_{16}H_{29}O_4BrSSn = (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Sn\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Man behandelt inakt. Methyläthylpropylzinnjodid (Bd. IV, S. 634) mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber in warmer wäßr. Lösung und verdampft das Filtrat (Po., PEA., *P. Ch. S.* No. 224). Platten (aus Aceton). Schmilzt, vorher erweichend, bei 194—197°. Rechtsdrehend (in verd. wäßr. Lösung). Erhitzt man die wäßr. Lösung 2 Stdn. im Wasserbade, so ist die Zinnbase vollständig racemisiert. Beim Eindampfen zur Trockne aber erhält man wieder das Salz der d-Zinnbase. — Salz des Diphenyljodoniumhydroxyds (Bd. V, S. 219) $C_{22}H_{24}O_4BrIS = (C_6H_5)_2I\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Aus dem Jodid der Base und Silber-α-brom-[d-campher]-π-sulfonat (PETERS, *Soc.* **81**, 1359). Dodekaederähnliche Krystalle (aus verd. Alkohol) mit $1^1/_4$ Mol. Krystallwasser. Das bei 100° getrocknete Salz hat den Schmelzpunkt 165—168°. — Salz des Phenyl-p-tolyl-jodoniumhydroxyds (Bd. V, S. 313) $C_{23}H_{26}O_4BrIS = (C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)I\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Aus dem Jodid der Base und α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber in alkoh. Lösung (PETERS, *Soc.* **81**, 1355). Dodekaederähnliche Krystalle mit 1 Mol. Wasser (aus verd. Alkohol oder verd. Aceton). Erweicht bei ca. 105°, schmilzt völlig bei ca. 120°; das wasserfreie Salz erweicht, schnell erhitzt, bei ca. 162° und ist bei ca. 165° völlig geschmolzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser. Für wasserfreies Salz ist $[\alpha]_D$: +46,7° (in verd. Methylalkohol; 0,5 g lufttrocknes Salz in 25 ccm Lösung). Zeigt beim Erwärmen einen charakteristischen Geruch. — Salz des Di-p-tolyl-jodoniumhydroxyds (Bd. V, S. 314) $C_{24}H_{28}O_4BrIS = (CH_3\cdot C_6H_4)_2I\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Aus dem Jodid der Base und α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber (PETERS, *Soc.* **81**, 1358). Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 185—186°. Aus wäßr. Alkohol dodekaederähnliche Krystalle, welche wahrscheinlich Krystallwasser enthalten. — Salz der d-[Methylphenylselenetinbase] (Bd. VI, S. 346) $C_{19}H_{25}O_6BrSSe = HO_2C\cdot CH_2Se(CH_3)(C_6H_5)\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Man setzt das inakt. Bromid $(CH_3)(C_6H_5)(HO_2C\cdot CH_2)SeBr$ mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber um und krystallisiert das erhaltene Salz fraktioniert aus Alkohol (POPE, NEVILLE, *Soc.* **81**, 1554). Rechteckige, anscheinend rhombische Täfelchen (aus Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D$: +61,3° (in Wasser; 0,2528 g in 25 ccm Lösung). — Salz der l-[Methylphenylselenetinbase] (Bd. VI, S. 346) $C_{19}H_{25}O_6BrSSe = (CH_3)(C_6H_5)(HO_2C\cdot CH_2)Se\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. Bleibt bei Abscheidung des Salzes der d-Base in den Mutterlaugen (Po., N., *Soc.* **81**, 1555). Blättchen (aus Wasser), Nädelchen (aus Alkohol). F: 151°. Sehr leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: +38,8° (in Wasser; 0,2511 g in 25 ccm Lösung). — Salz des d-[Methyl-äthyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyds] (Bd. VIII, S. 93) $C_{21}H_{29}O_5BrS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Man setzt das Bromid der inakt. Base mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber um und krystallisiert fraktioniert aus Alkohol; das Salz der l-Base ist schwerer löslich; das Salz der d-Base wird aus der Mutterlauge gewonnen (SMILES, *Soc.* **77**, 1176). Nädelchen (aus Aceton). F: 180—181° (POPE, NEVILLE, *Soc.* **81**, 1557). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aceton (SM.). $[\alpha]_D$: +65,8° (in Wasser; 0,4714 g in 25 ccm Lösung) (Po., N.). — Salz des l-[Methyl-äthyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyds] (Bd. VIII, S. 93) $C_{21}H_{29}O_5BrS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* s. beim Salz der l-Base. Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (POPE, NEVILLE, *Soc.* **81**, 1557). Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Aceton (SMILES, *Soc.* **77**, 1177). $[\alpha]_D$: +41,8° (in Wasser; 0,4288 g in 25 ccm Lösung) (Po., N.). — [dl-Methyl-äthyl-phenacyl-sulfonium]-mercuri-α-brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{41}H_{57}O_{13}Br_3S_4Hg = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr + Hg(O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr)_2$. *B.* Aus d- oder l-Methyl-äthyl-phenacyl-sulfonium-α-brom-[d-campher]-π-sulfonat (s. o.) und einer konz. Lösung von HgO in α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (POPE, NEVILLE, *Soc.* **81**, 1562). Blättchen (aus Alkohol). Zer-

setzt sich bei ca. 180°. Unlöslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aceton. $[\alpha]_D$: +60,9° (in Wasser; 0,3300 g in 25 ccm Lösung).

Bromcamphersulfolacton $C_{10}H_{13}O_4BrS$ s. bei α-Brom-campher, Bd. VII, S. 122.

Dibromcamphersulfolacton $C_{10}H_{12}O_4Br_2S$. *B.* Neben der als Hauptprodukt entstehenden α.α'-Dibrom-campher-π-sulfonsäure (s. u.) bei 50-stdg. Kochen von 25 g α-brom-campher-π-sulfonsaurem Ammonium mit einem Gemisch von 170 g Salpetersäure (D: 1,42) und 200 g Wasser (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **71**, 19). — Platten oder Prismen (aus verd. Essigsäure). Rhombisch. F: 188—189°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leichter in heißer verd. Salpetersäure; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Essigester und Aceton. — Wird bei längerem Kochen mit Sodalösung kaum verändert; Kalilauge oder Barytwasser lösen in der Hitze leicht unter Zersetzung.

α-Brom-[d-campher]-π-sulfochlorid $C_{10}H_{14}O_3ClBrS = OC_{10}H_{14}Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf das Natriumsalz (KIPPING, POPE, *Soc.* **63**, 577) oder das Ammoniumsalz (K., P., *Soc.* **67**, 357) der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. — Oktaederähnliche Krystalle (aus Chloroform). Rhombisch (bisphenoidisch) (K., P., *Soc.* **63**, 579; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 707). F: 136—137°; sehr leicht löslich in heißem, leicht in kaltem Chloroform, Eisessig, Benzol, Aceton, schwer in Äther, sehr wenig in kaltem Ligroin; $[\alpha]_D^{15}$: +131° (in Chloroform; 1,3714 g in 25 ccm Lösung) (K., P., *Soc.* **63**, 578). — Liefert beim Erhitzen π-Chlor-α-brom-campher (Bd. VII, S. 124) (K., P., *Soc.* **67**, 394). Wird durch siedendes Wasser ziemlich langsam, durch warme Kalilauge rasch hydrolysiert (K., P., *Soc.* **63**, 578).

α-Brom-[d-campher]-π-sulfobromid $C_{10}H_{14}O_3Br_2S = OC_{10}H_{14}Br \cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure und PBr_5 (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 367). — Pyramiden (aus kaltem Chloroform oder Essigester). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen von ca. 137° ab; schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 147°; sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, ziemlich schwer in heißem Petroläther; $[\alpha]_D^{18}$: +143° (in Chloroform; 2,9219 g in 25 ccm Lösung) (K., P., *Soc.* **67**, 368). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 165° α.π-Dibrom-campher (Bd. VII, S. 127) (K., P., *Soc.* **67**, 391). Wird durch Kochen mit Wasser nur langsam hydrolysiert (K., P., *Soc.* **67**, 368).

α-Brom-[d-campher]-π-sulfamid $C_{10}H_{16}O_3NBrS = OC_{10}H_{14}Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Brom-[d-campher]-π-sulfochlorid durch mehrtägige Einw. von konz. wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KIPPING, POPE, *Soc.* **63**, 583). — Nadeln (aus Wasser), kompakte Prismen (aus kaltem Alkohol). F: 145° (K., P.). Leicht löslich in heißem Alkohol, mäßig in heißem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform (K., P.). Löst sich in absol. Alkohol bei 20° zu 11,61% (LOWRY, MAGSON, *Soc.* **89**, 1043, 1052). $[\alpha]_D^{15}$: +112,4° (in Alkohol; 2,2978 g in 50 ccm Lösung) (K., P.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: L., DESCH, *Soc.* **95**, 1343. Geht in alkoh. Lösung bei Gegenwart einer Spur Natriumäthylat teilweise in eine stereoisomere Verbindung über (L., M.).

Acetylderivat $C_{12}H_{18}O_4NBrS$. Zur Konstitution vgl. LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 1341. — *B.* Beim Kochen von α-Brom-campher-π-sulfamid mit Essigsäureanhydrid und einer Spur H_2SO_4 (LOWRY, MAGSON, *Soc.* **89**, 1044). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch (L., M.). F: 199°; rechtsdrehend (L., M.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 1341.

b) ***3-Brom-[l-campher]-sulfonsäure-(7¹), α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure*** $C_{10}H_{15}O_4BrS = \begin{matrix} OC \\ BrHC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{13} \cdot SO_3H$. *B.* Man erwärmt 100 g α-Brom-[l-campher] (Bd. VII, S. 134) in 200 g Chloroform mit 75 g Chlorsulfonsäure ca. 12 Stdn. auf dem Wasserbad, gießt in Wasser, neutralisiert mit Kalk und setzt das Calciumsalz in heißer wäßr. Lösung mit Ammoniumcarbonat um (POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 76; vgl. KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 356). — Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{13,5}$: —84,2° (0,4559 g in 25,1 ccm wäßr. Lösung).

3.3-Dibrom-[d-campher]-sulfonsäure-(7¹), α.α'-Dibrom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{14}O_4Br_2S = \begin{matrix} OC \\ Br_2C \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{13} \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (S. 319) durch längeres Kochen mit verd. Salpetersäure (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **71**, 19; vgl. L., *Soc.* **75**, 559). — *Darst.* 20 g α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaures Ammonium werden mit 50 ccm Wasser und 10 g Brom im geschlossenen Rohr 3—6 Stdn. auf 120° erhitzt (L.). — Krystallisiert mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen, kann durch Lösen in Essigester und Versetzen mit Petroläther wasserfrei erhalten werden. Die 1 Mol. H_2O enthaltende Verbindung schmilzt bei 156—159°, die wasserfreie Verbindung bei 245—252° unter Verkohlung (L.). Die wasserfreie Säure ist in Essigester viel schwerer löslich als die wasserhaltige (L.). — Verliert bei Einw. von Alkalien leicht Brom (L.). — $NH_4C_{10}H_{13}O_4Br_2S$. Nadeln (aus Wasser); leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast

unlöslich in Aceton und Äther; $[\alpha]_D^{18}$: $+51,5^0$ (1,5146 g in 50 ccm Wasser) (L.). — $KC_{10}H_{13}O_4Br_2S + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser); sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (L.). — $Ca(C_{10}H_{13}O_4Br_2S)_2 + 10H_2O$. Prismen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (L.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_4Br_2S)_2 + 15H_2O$. Nadeln (aus Wasser); ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton (L.). — $Zn(C_{10}H_{13}O_4Br_2S)_2 + 15H_2O$. Nadeln; leicht löslich in kaltem Wasser (L.).

Chlorid $C_{10}H_{13}O_3ClBr_2S = OC_{10}H_{13}Br_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Säure und Phosphorpentachlorid (LAPWORTH, *Soc.* **75**, 565). — Durchsichtige Krystalle (aus Aceton). Rhombisch bisphenoidisch (L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 709). F: 203—204° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Essigester, Benzol, ziemlich schwer in Äther, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther. — Wird durch siedendes Wasser nur langsam verseift. Beim Erhitzen mit überschüssiger wäßr. Kalilauge entsteht α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure.

Bromid $C_{10}H_{13}O_3Br_3S = OC_{10}H_{13}Br_2 \cdot SO_2Br$. *B.* Aus der Sulfonsäure oder ihrem Ammoniumsalz mit PBr_5 oder einem Gemisch von PCl_3 und Brom (LAPWORTH, *Soc.* **75**, 567; vgl. L., KIPPING, *Soc.* **71**, 24). — Prismen (aus kaltem Aceton). Rhombisch bisphenoidisch (L., K.; L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 709). F: 193—194° (Zers.) (L.). Sehr wenig löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, leichter in Äther und Eisessig, ziemlich leicht in kaltem Aceton (L., K.). — Liefert beim Erhitzen auf 210° $\alpha.\alpha'.\pi$-Tribrom-campher (Bd. VII, S. 127) (L.). Wird bei eintägigem Kochen mit Wasser kaum angegriffen (L., K.).

Amid $C_{10}H_{15}O_3NBr_2S = OC_{10}H_{13}Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid oder dem Bromid mit kaltem wäßr. Ammoniak (LAPWORTH, *Soc.* **75**, 569). — Prismen oder Nadeln (aus Aceton). Rhombisch bisphenoidisch (L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 710). F: ca. 238° (Zers.). Schwer löslich in Aceton und Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

2. Sulfonsäure des 3-Methyl-camphers $C_{11}H_{18}O$ (Bd. VII, S. 139).

3-Methyl-campher-sulfonsäure-(6 oder 1[1]), α-Methyl-campher-β-sulfonsäure [1])

$$C_{11}H_{18}O_4S = \begin{array}{l} HO_3S \cdot HC - C(CH_3) - CO \\ \qquad\quad | \quad C(CH_3)_2 \\ H_2C - CH \text{------} CH \cdot CH_3 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} H_2C - C(CH_2 \cdot SO_3H) - CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \\ H_2C - CH \text{------} CH \cdot CH_3 \end{array}.$$

B. Man läßt die Lösung von 3 Tln. α-Methyl-campher in dem Gemisch von 4 Tln. Essigsäureanhydrid und 2 Tln. H_2SO_4 mehrere Tage stehen (GLOVER, *Soc.* **93**, 1295). — Zerfließliche Prismen (aus Essigester). F: 114—116° (Zers.); leicht löslich in Eisessig, Wasser und Essigester; $[\alpha]_D^{20}$: $+18,7^0$ (0,7608 g in 15 ccm wäßr. Lösung) (G.). — $Ba(C_{11}H_{17}O_4S)_2 + 6H_2O$. Sechsseitige Tafeln (aus Wasser); schmilzt bei 66° im Krystallwasser; verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 (G.).

Chlorid $C_{11}H_{17}O_3ClS = OC_{11}H_{17} \cdot SO_2Cl$. *B.* Man verreibt PCl_5 mit etwas überschüssigem trocknem Kaliumsalz der α-Methyl-campher-β-sulfonsäure (G., *Soc.* **93**, 1296). — Nadeln (aus Petroläther). F: 33°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. $[\alpha]_D^{20}$: $+29,5^0$ (in Benzol; c = 5).

Amid $C_{11}H_{19}O_3NS = OC_{11}H_{17} \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt das Chlorid mit konz. wäßr. Ammoniak (G., *Soc.* **93**, 1297). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 150°; $[\alpha]_D^{20}$: $-6,3^0$ (in Chloroform; 0,376 g in 15 ccm Lösung) (G.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 1343. — Konz. Salzsäure erzeugt Anhydro-[α-methyl-campher-β-sulfamid] $C_{11}H_{17}\langle{N \atop SO_2}\rangle$ (Syst. No. 4193) (G.).

3. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_{13}H_{22}O$.

Labile Dihydro-β-jonon-sulfonsäure $C_{13}H_{22}O_4S = OC_{13}H_{21} \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Lösen von β-Jonon (Bd. VII, S. 167) in siedender $NaHSO_3$-Lösung; es scheidet sich beim Sättigen mit Kochsalz als Öl ab, das nach dem Abheben allmählich erstarrt (CHUIT, *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 430; *C.* **1904** I, 281). — $NaC_{13}H_{21}O_4S + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Essigester, Aceton, Benzol in der Wärme; spaltet schon beim Kochen mit Wasser, glatt mit Soda im Dampfstrom β-Jonon ab; liefert ein Semicarbazon und ein öliges Oxim (CH.). — $Ca(C_{13}H_{21}O_4S)_2 + 4H_2O$. Monoklin prismatisch (JERSCHOW, *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 431; *C.* **1905** I, 504; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 671). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in heißem Essigester und heißem Aceton (CH.).

---

[1]) Bezifferung des Campher-Skeletts s. Bd. VII, S. 117.

Semicarbazon des labilen dihydro-β-jonon-sulfonsauren Natriums $C_{14}H_{24}O_4N_3SNa$ = $C_{13}H_{21}(SO_3Na):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der labilen Dihydro-β-jonon-sulfonsäure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (Chuit, *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 431; *C.* **1904** I, 281). — Blättchen mit 4 H_2O (aus heißem Wasser). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Essigester.

Labile Dihydro-α-jonon-sulfonsäure $C_{13}H_{22}O_4S = OC_{13}H_{21}\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Lösen von α-Jonon (Bd. VII, S. 168) in siedender Natriumdisulfitlösung und krystallisiert beim Sättigen der wäßr. Lösung mit Kochsalz aus (Chuit, *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 425; *C.* **1904** I, 280). — $NaC_{13}H_{21}O_4S + 1^1/_2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (Jerschow, *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 426; *C.* **1905** I, 504; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 671). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr wenig in Essigester und Aceton (Ch.). — Liefert ein Oxim, ein Semicarbazon und ein Phenylhydrazon (Ch.). Bei der Einw. von Alkalien entsteht α-Jonon (Ch.).

Semicarbazon des labilen dihydro-α-jonon-sulfonsauren Natriums $NaC_{14}H_{24}O_4N_3S = C_{13}H_{21}(SO_3Na):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der Disulfitverbindung des α-Jonons, salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat (Chuit, *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 426; *C.* **1904** I, 280). — Nadeln (aus heißem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Intermediäre Dihydro-α-jonon-sulfonsäure $C_{13}H_{22}O_4S = OC_{13}H_{21}\cdot SO_3H$. *B.* Man dampft eine Lösung von 32,5 g labilem dihydro-α-jonon-sulfonsaurem Natrium mit 9,8 g 50%iger Schwefelsäure bei 30—35° im Vakuum ein und extrahiert mit Essigester (Chuit, *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 427). — Verwandelt sich beim Erwärmen oder bei der Einw. von H_2SO_4 leicht in die stabile Säure. — $NaC_{13}H_{21}O_4S$. Krystalle (aus heißem Alkohol); wird aus der wäßr. Lösung durch Kochsalz gefällt; sehr wenig löslich in Essigester; liefert mit Soda kein α-Jonon (Ch.). — $KC_{13}H_{21}O_4S$. Krystalle (aus Alkohol) (Ch.).

Stabile Dihydro-α-jonon-sulfonsäure $C_{13}H_{22}O_4S = OC_{13}H_{21}\cdot SO_3H$. *B.* Man dampft eine Lösung von 32,3 g labilem dihydro-α-jonon-sulfonsaurem Natrium in 100 ccm Wasser mit 5,4 g 90%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade ein und extrahiert mit Alkohol-Äther (Chuit, *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 428). Man erwärmt labiles dihydro-α-jonon-sulfonsaures Natrium mit dem 5-fachen Gewicht 50%iger Schwefelsäure kurze Zeit auf 60° (Ch.). Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen der alkoh. Lösung des labilen Natriumsalzes mit Äthylbromid (Ch.). — Blättchen mit 3 H_2O (aus heißem Benzol). Schmilzt unscharf bei 60—75°, nach dem Wiedererstarren bei 80—88°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester. — Gibt mit Alkalien kein α-Jonon. — $NaC_{13}H_{21}O_4S + 3H_2O$. Blättchen (aus Essigester); leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in warmem Essigester und Benzol. — $KC_{13}H_{21}O_4S + 3H_2O$. Blättchen.

Semicarbazon des stabilen dihydro-α-jonon-sulfonsauren Natriums $NaC_{14}H_{24}O_4N_3S = C_{13}H_{21}(SO_3Na):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der stabilen Dihydro-α-jonon-sulfonsäure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (Chuit, *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 429). — Nadeln mit 3 H_2O (aus Alkohol-Essigester). Sehr wenig löslich in Essigester.

c) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Sulfonsäuren des Benzaldehyds $C_7H_6O = OHC\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 174).

Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_4S = OHC\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 2-Chlor-benzaldehyd mit Natriumsulfitlösung im Autoklaven auf 190—200° (Geigy & Co., D. R. P. 88952; *Frdl.* **4**, 133). Durch Eintragen von o-Toluolsulfonsäure, gelöst in Schwefelsäuremonohydrat, in eine Mischung von Braunstein und überschüssiger rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt (Chem. Fabr. vorm. Sandoz, D. R. P. 154528; *Frdl.* **7**, 108; *C.* **1904** II, 1269). Durch Oxydation von Stilben-disulfonsäure-(2.2′) mit Permanganat (Levinstein, D. R. P. 119163; *C.* **1901** I, 806). — Liefert beim Erhitzen mit KOH und Wasser auf 220—240° Benzoesäure und Salicylsäure (Graebe, Kraft, *B.* **39**, 2511). Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 und $POCl_3$ eine bei 114° schmelzende Verbindung $C_7H_5O_3ClS$ (?), die beim Erhitzen mit 20%igem Ammoniak unter Druck auf 100—150° in Saccharin (Syst. No. 4277) übergeht (Gilliard, Monnet & Cartier, D. R. P. 94948; *Frdl.* **5**, 874; *C.* **1898** I, 540). Durch Kondensation mit o-Kresotinsäure (Bd. X, S. 220) entsteht eine Leukoverbindung, die bei der Oxydation einen blauen chromierbaren Farbstoff der Triphenylmethanreihe, Eriochromcyanin (*Schultz, Tab.* No. 553), liefert (Ge. & Co., D. R. P. 189938, 199944; *Frdl.* **9**, 200, 207; *C.* **1907** II, 2009; **1908** II, 364). Liefert bei der Kondensation mit alkylierten aromatischen Aminen oder deren Sulfonsäuren Leukover-

bindungen, welche bei der Oxydation in blaugrüne alkaliechte Farbstoffe, z. B. Erioglaucin (*Schultz, Tab.* No. 506) übergehen, (GE. & Co., D. R. P. 89397, 90486; *Frdl.* 4, 184); durch Nitrierung der Leukosulfonsäuren und darauffolgende Oxydation entstehen rein grüne Farbstoffe (GE. & Co., D. R. P. 93701; *Frdl.* 4, 187). Kondensation mit m-Diäthylamino-phenol und Überführung der entstandenen Bis-diäthylamino-dioxy-triphenylmethan-monosulfonsäure in einen rhodaminähnlichen Farbstoff: GE. & Co., D. R. P. 90487; *Frdl.* 4, 258. — $NaC_7H_5O_4S$. Prismen oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 363). — $Ba(C_7H_5O_4S)_2$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol (GN., SCH.).

Benzaldoxim-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_4NS = HO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) mit neutralisiertem Hydroxylaminhydrochlorid (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 366). — $NaC_7H_6O_4NS$. Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, Ligroin und Essigester, unlöslich in Alkohol.

4-Chlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_4ClS = OHC\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$. *B.* Aus der 4.4'-Dichlor-stilben-disulfonsäure-(2.2'), die aus 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 1924) mittels der Diazoreaktion gewonnen wird, durch Oxydation mit Permanganat (Clayton Aniline Co., D. R. P. 117540; *C.* **1901** I, 430). — Durch Kondensation mit sekundären und tertiären Aminen bezw. deren Sulfonsäuren entstehen Leukoverbindungen von alkaliechten Farbstoffen der Triphenylmethanreihe. — Das Natriumsalz krystallisiert aus konz. wäßr. Lösung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

5-Chlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_4ClS = OHC\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-benzaldehyd durch Erhitzen mit neutralen Sulfiten auf höhere Temperatur (GEIGY & Co., D. R. P. 91818; *Frdl.* 4, 187). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe: G. & Co.

6-Chlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_4ClS = OHC\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-benzaldehyd durch Erhitzen mit Natriumsulfit unter Druck (GEIGY & Co., D. R. P. 199943; *Frdl.* **9**, 204; *C.* **1908** II, 363). Aus (nicht näher beschriebener) 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (G. & Co.). — Natriumsalz. Krystallinisch (aus Wasser durch Kochsalz).

4-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_6NS = OHC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') mit $KMnO_4$ (GREEN, WAHL, *B.* **30**, 3101; LEVINSTEIN, D. R. P. 115410; *C.* **1900** II, 1091). Entsteht auch direkt aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) durch Oxydation mit überschüssigem Hypochlorit bezw. Hypobromit (LE.). Entsteht neben Azobenzaldehyd-disulfonsäure (Syst. No. 2164) bei der Oxydation der Stilbenfarbstoffe Mikadogoldgelb (S. 91), Stilbengelb (Syst. No. 2156), Curcumin S (S. 90) und Mikadoorange (S. 91) mit $KMnO_4$ (GREEN, CROSLAND, *Soc.* **89**, 1605, 1609, 1611, 1613). Liefert ein in gelben Nadeln krystallisierendes Semicarbazon (LE.) und ein orangefarbenes Phenylhydrazon (GR., CR.). Verwendung zur Darstellung von blauen Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe: GEIGY & Co., D. R. P. 198909; *C.* **1908** II, 214. — $NaC_7H_4O_6NS$. Krystallpulver (GR., CR.). — $KC_7H_4O_6NS$. Nadeln oder Prismen (GR., CR.).

5-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_6NS = OHC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd mit Natriumsulfitlösung (GEIGY & Co., D. R. P. 94504; *Frdl.* 4, 188). Aus 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd in alkoh. oder wäßr.-alkoh. Lösung durch Erhitzen mit in der Lösung unlöslich suspendierten Alkalisulfiten (Höchster Farbw., D. R. P. 165613; *Frdl.* **8**, 158; *C.* **1906** I, 511). — Die freie Säure und die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser; Eisensalze erzeugen in der neutralen oder schwach essigsauren Lösung der Säure eine dunkelgranatrote Färbung (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 102745; *Frdl.* **5**, 133; *C.* **1899** II, 408). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe: G. & Co. — Das Phenylhydrazon ist von tief orangegelber Farbe (Ges. f. chem. Ind.).

Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_4S = OHC\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man gibt Benzaldehyd tropfenweise zu Schwefeltrioxyd (ENGELHARDT, *Z.* **1864**, 44; *J.* **1864**, 350) oder trägt ihn tropfenweise in rauchende Schwefelsäure bei höchstens 50° ein (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 150). — Sehr zerfließliche Krystalle. — Oxydiert sich nicht an der Luft, wird aber durch HNO_3 zu Benzoesäure-sulfonsäure-(3) (S. 384) oxydiert (KAFKA, *B.* **24**, 796). Gibt beim Schmelzen mit Kali 3-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 134) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 25373; *Frdl.* **1**, 119). Das Bariumsalz gibt beim Kochen mit Kaliumcyanid in wäßr.-alkoh. Lösung die nicht näher untersuchte Benzoindisulfonsäure, die durch Oxydation mit Salpetersäure in Benzil-disulfonsäure-(3.3') (S. 335) übergeführt wird (K.). In den Kondensationsprodukten mit aromatischen Aminen läßt sich die Sulfogruppe durch Alkalischmelze gegen die Hydroxylgruppe austauschen; man erhält so hydroxylierte Leukobasen der Triphenylmethan-

reihe (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 82223; *Frdl.* **4**, 191). — $NaC_7H_5O_4S$. Warzen (K.). — $Mg(C_7H_5O_4S)_2$ (bei 170°). Krystalle (E.). — $Ba(C_7H_5O_4S)_2$ (bei 170°). Warzen (E.).

Benzaldoxim-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_4NS = HO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Hydroxylamin-hydrochlorid in schwach sodaalkal. Lösung (KAFKA, *B.* **24**, 791). — $NaC_7H_6O_4NS$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

6-Chlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(3) $C_7H_5O_4ClS = OHC\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$. *B.* Durch Behandeln des technischen Gemisches von o- und p-Chlor-benzaldehyd mit rauchender Schwefelsäure bei ca. 85°, wobei die p-Verbindung unverändert bleibt (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 98229; *C.* **1898** II, 744). — Blätterige krystallinische Masse. Ziemlich luftbeständig. Sehr leicht löslich in Wasser. — Die Salze sind sämtlich leicht löslich. Die Alkalisalze krystallisieren wasserhaltig. — Natriumsalz. Tafeln. — Kaliumsalz. Eckige Kryställchen (darunter schiefe Pyramiden). — Calciumsalz. Prismen mit 8 H_2O. Wird bei Wasserbadtemperatur wasserfrei. — Bariumsalz. Wasserhaltige Nadeln.

2.6-Dichlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(3) $C_7H_4O_4Cl_2S = OHC\cdot C_6H_2Cl_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-benzaldehyd durch Sulfurieren (GEIGY & Co., D. R. P. 199943; *C.* **1908** II, 363). — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser durch Kochsalz).

4-Brom-benzaldehyd-sulfonsäure-(3) $C_7H_5O_4BrS = OHC\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 7 g p-Brom-benzaldehyd mit 50 g $18^0/_0$iger rauchender Schwefelsäure auf 150° (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3783). — $Ba(C_7H_4O_4BrS)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Benzaldehyd-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_4S = OHC\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von p-Toluolsulfonsäure in eine Mischung von Braunstein mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure von $25^0/_0$ Anhydridgehalt (Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 154528; *Frdl.* **7**, 108; *C.* **1904** II, 1269). — Liefert beim Erhitzen mit KOH und Wasser auf 220—240° Benzoesäure und p-Oxy-benzoesäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2511). — Natriumsalz. Nadeln (Ch. F. vorm. S.).

2-Chlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) $C_7H_5O_4ClS = OHC\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) mit Braunstein und Schwefelsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 198909; *C.* **1908** II, 214). — Natriumsalz. Nadeln.

3-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) $C_7H_5O_6NS = OHC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Chlor-3-nitro-benzaldehyd beim Kochen mit wäßr. Natriumsulfitlösung (E. ERDMANN, H. ERDMANN, *A.* **294**, 380; H. E., D. R. P. 61843; *Frdl.* **3**, 65). — $NaC_7H_4O_6NS + 4H_2O$. Gelbe Blättchen (E. E., H. E.).

Benzaldehyd-disulfonsäure-(2.4) $C_7H_6O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dichlor-benzaldehyd mit Natriumsulfit im geschlossenen Gefäß (GEIGY & Co., D. R. P. 98321; *C.* **1898** II, 839). Durch Eintragen von Toluol-disulfonsäure-(2.4) in eine Mischung von Braunstein mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure von $25^0/_0$ Anhydridgehalt (Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 154528; *Frdl.* **7**, 108; *C.* **1904** II, 1269). — Durch Kondensation mit Salicylsäure entsteht eine Leukoverbindung, die bei der Oxydation einen blauen chromierbaren Säurefarbstoff der Triphenylmethanreihe liefert (GEIGY & Co., D. R. P. 199944; *Frdl.* **9**, 207; *C.* **1908** II, 364). Liefert mit alkylierten aromatischen Aminen oder deren Sulfonsäuren Leukoverbindungen, die durch Oxydation in Farbstoffe der Malachitgrünreihe übergeführt werden (G. & Co., D. R. P. 98321; Ch. F. vorm. S.). Bei der Kondensation mit alkylierten m-Amino-phenolen, z. B. mit m-Diäthylamino-phenol (vgl. *Schultz, Tab.* No. 579), entstehen alkylierte Diaminodioxytriphenylmethandisulfonsäuren, die sich in rhodaminartig konstituierte Farbstoffe der Triphenylmethanreihe überführen lassen (Höchster Farbw., D. R. P. 205758; *Frdl.* **9**, 216; *C.* **1909** I, 968). — Dinatriumsalz. Krystalle mit 2 H_2O. In Wasser leicht löslich (Ch. F. vorm. S.).

CHO
—SO_3H
SO_3H

5-Chlor-benzaldehyd-disulfonsäure-(2.4) $C_7H_5O_7ClS_2 = OHC\cdot C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5-Trichlor-benzaldehyd mit Natriumsulfitlösung unter Druck (GEIGY & Co., D. R. P. 198909; *C.* **1908** II, 214). — Natriumsalz. Farblos. In Wasser sehr leicht löslich, auch aus konz. Lösung nicht aussalzbar.

6-Chlor-benzaldehyd-disulfonsäure-(2.4) $C_7H_5O_7ClS_2 = OHC\cdot C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus 6-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.4) durch Braunstein und Schwefelsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 199943; *Frdl.* **9**, 206; *C.* **1908** II, 363). — Verwendung zur Darstellung blauer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe: G. & Co.

Benzaldehyd-disulfonsäure-(2.5) $C_7H_6O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Chlor-benzaldehyd durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren und Erhitzen mit Natriumdisulfit auf 200° (GEIGY & Co., D. R. P. 91315; *Frdl.* 4, 186). — Gibt bei der Kondensation mit alkylierten aromatischen Aminen oder deren Sulfonsäuren Leukoverbindungen der Malachitgrünreihe.

CHO, SO_3H, HO_3S

Benzaldehyd-disulfonsäure-(2.6) $C_7H_6O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-benzaldehyd mit Natriumsulfitlösung unter Druck (GEIGY & Co., D. R. P. 199943; *C.* **1908 II**, 363). — Gibt bei der Kondensation mit o-Kresotinsäure (Bd. X, S. 220) eine Leukoverbindung, die sich in einen blauen chromierbaren Säurefarbstoff der Triphenylmethanreihe überführen läßt.

CHO, HO_3S, SO_3H

2. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen C_8H_8O.

1. ***Sulfonsäure des Acetophenons*** $C_8H_8O = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 271).

Acetophenon-eso-sulfonsäure $C_8H_8O_4S = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim allmählichen Hinzufügen von 1 g Acetophenon zu 4 g abgekühlter Pyroschwefelsäure; man erwärmt schließlich $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade (KREKELER, *B.* 19, 2626). — $Pb(C_8H_7O_4S)_2$ (bei 150°). Sehr leicht löslich in Wasser.

2. ***Sulfonsäuren des 3-Methyl-benzaldehyds*** $C_8H_8O = OHC\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 296).

4-Chlor-3-methyl-benzaldehyd-sulfonsäure-(6), 4-Chlor-m-toluylaldehyd-sulfonsäure-(6)[1] $C_8H_7O_4ClS = OHC\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Chlor-m-xylol-sulfonsäure-(4) (S. 123) durch Braunstein und Schwefelsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 198909; *C.* **1908 II**, 214). — Gibt bei der Kondensation mit o-Kresotinsäure eine Leukoverbindung, die sich in einen blauen chromierbaren Triphenylmethanfarbstoff überführen läßt. — Natriumsalz. Krystallinisch (aus wäßr. Lösung durch Kochsalz).

3-Methyl-benzaldehyd-sulfonsäure-(2 oder 6), m-Toluylaldehyd-sulfonsäure-(2 oder 6)[1] $C_8H_8O_4S = OHC\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus m-Toluylaldehyd und rauchender Schwefelsäure (60% SO_3) bei 0—5° (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 134978; *C.* **1902 II**, 1083). — Die Salze geben mit Phosphorpentachlorid eine bei 109° schmelzende chlorhaltige Verbindung, die bei der Einw. von konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von HCl die Toluylaldehydsulfonsäure zurückliefert. — Bariumsalz. Nadeln.

3-Methyl-benzaldehyd-disulfonsäure-(2.4) (?), m-Toluylaldehyd-disulfonsäure-(2.4) (?)[1] $C_8H_8O_7S_2 = OHC\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. Zur Frage der Konstitution vgl. die Anm. auf S. 209. — *B.* Aus m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)(?) durch Eintragen in eine Mischung von Braunstein mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 154528; *Frdl.* 7, 108; *C.* **1904 II**, 1269; vgl. GEIGY & Co., D. R. P. 198909; *Frdl.* 9, 202; *C.* **1908 II**, 214). — Verwendung zur Darstellung eines blauen Säurefarbstoffs der Triphenylmethanreihe durch Kondensation mit o-Kresotinsäure und Oxydation der zunächst entstandenen Leukoverbindung: G. & Co.

3. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_9H_{10}O$.

1. ***Sulfonsäure des Propiophenons*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 300).

Propiophenon-β-sulfonsäure $C_9H_{10}O_4S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von Vinylphenylketon (Bd. VII, S. 359) mit einer konz. Lösung von Natriumdisulfit; man erhält die freie Säure, wenn man das Natriumsalz in $POCl_3$ mit PCl_5 in das Chlorid überführt und dieses durch Wasser zersetzt (KOHLER, *Am.* 42, 390). — Krystallisiert aus kaltem Wasser mit Krystallwasser; scheidet sich beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade wasserfrei ab. Nadeln (aus Chloroform). F: 95°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck bei ca. 120° unter Abspaltung von Wasser und SO_2. — $NaC_9H_9O_4S + H_2O$. Platten. Leicht löslich. Wird weder durch Sodalösung noch durch verd. Säuren zersetzt.

[1]) Bezifferung des m-Toluylaldehyds in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

2. ***Sulfonsäure des Phenylacetons*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 303).

Methylbenzylketon-eso-sulfonsäure, Phenylaceton-eso-sulfonsäure $C_9H_{10}O_4S = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Methylbenzylketon und Pyroschwefelsäure in der Kälte (KREKELER, *B.* **19**, 2625). — $Pb(C_9H_9O_4S)_2$.

3. ***Sulfonsäuren des Hydrozimtaldehyds*** $C_9H_{10}O = OHC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 304).

β-Phenyl-propionaldehyd-α oder β-sulfonsäure, α oder β-**Sulfo-hydrozimtaldehyd** („Zimtaldehydhydrosulfonsäure") $C_9H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CHO$ oder $C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von sulfohydrozimtaldehydschwefligsaurem Kalium $C_6H_5 \cdot C_2H_3(SO_3H) \cdot CH(OH) \cdot SO_3K$ (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (HEUSLER, *B.* **24**, 1806; KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4046). — $Ba(C_9H_9O_4S)_2 + 2H_2O$ (K., M.).

Sulfohydrozimtaldehydschweflige Säure („Hydrosulfozimtaldehydschweflige Säure") $C_9H_{12}O_7S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH(OH) \cdot SO_3H$ oder $C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Kochen von Zimtaldehyd-Kaliumdisulfit (Bd. VII, S. 355, Z. 18 v. o.) mit Wasser oder beim Hinzufügen von 1 Mol.-Gew. Zimtaldehyd zu einer heißen konz. Lösung von 2 Mol.-Gew. $KHSO_3$ (HEUSLER, *B.* **24**, 1806). Durch 8—10-tägiges Stehenlassen einer Lösung des Zimtaldehyds in überschüssiger schwefliger Säure (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4045). — Beim Erhitzen der Säure sowie beim Kochen des Kaliumsalzes mit verd. Schwefelsäure entsteht „Zimtaldehydhydrosulfonsäure" (s. o.) (H.; K., M.). Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Natronlauge entsteht Zimtaldehyd (H.). — $K_2C_9H_{10}O_7S_2 + 2H_2O$. Nadeln (H.). — $BaC_9H_{10}O_7S_2 + 3H_2O$ (K., M.).

d) Sulfonsäure einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O$.

Benzophenonhexachlorid-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{10}O_4Cl_6S = C_6H_5Cl_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen der Lösung von Benzophenon-hexachlorid-(1.2.3.4.5.6) (Bd. VII, S. 379) in rauchender Schwefelsäure (MATTHEWS, *Soc.* **73**, 431). — Glasige unkrystallisierbare Masse. — $Ba(C_{13}H_9O_4Cl_6S)_2 + 7^1/_2H_2O$. Nadeln.

e) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

1. **Sulfonsäuren des Benzophenons** $C_{13}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 410).

Benzophenon-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man auf das Kaliumsalz der o-Sulfo-benzoesäure PCl_5 einwirken läßt und das dabei entstehende Gemisch der beiden o-Sulfo-benzoesäure-dichloride (S. 373 u. 375) mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei gewöhnlicher Temperatur umsetzt; man erhält die Säure aus dem Chlorid durch Kochen mit Wasser (REMSEN, SAUNDERS, *Am.* **17**, 355; vgl. LIST, STEIN, *B.* **31**, 1663). Das Chlorid entsteht in geringer Menge auch aus dem bei 79° schmelzenden o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid (S. 373) und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (R., S.; R., MC KEE, *Am.* **18**, 806). Durch Erwärmen von 10 g des inneren Anhydrids der Benzoesäure-sulfonsäure-(2) $C_6H_4{<}{}^{CO}_{SO_2}{>}O$ (Syst. No. 2742) mit 20 g $AlCl_3$ in 50 g Benzol; man zerlegt durch Eiswasser und Salzsäure (KRANNICH, *B.* **33**, 3486). — Sirup. — Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Benzoesäure und Benzolsulfonsäure (R., SAUN.). — $NH_4C_{13}H_9O_4S + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (SACHS, *Z. Kr.* **34**, 161; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 114). Wird bei 110° wasserfrei; F: 202°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (K.). — $NaC_{13}H_9O_4S + 4H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (GEIPEL, *Z. Kr.* **35**, 614; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 114). Schmilzt bei 60° im Krystallwasser, wird oberhalb 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 236° (K.). — $KC_{13}H_9O_4S + H_2O$. Tafeln. Wird bei 115° wasserfrei (R., SAUN.). Schmilzt wasserfrei bei 181,5—182,0° (R., SAUN.), 211° (K.). Sehr leicht löslich in Wasser (R., SAUN.). — $Ba(C_{13}H_9O_4S)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt dann bei 197—198° (K.).

Äthylester $C_{15}H_{14}O_4S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzophenon-sulfochlorid-(2) und Alkohol (R., SAUN., *Am.* **17**, 358). — F: 125,5—126,5°.

Chlorid $C_{13}H_9O_3ClS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* s. bei Benzophenon-sulfonsäure-(2). — Krystalle (aus Äther). F: 96—97°; leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin (R., SAUN., *Am.* **17**, 354). — Liefert mit Ammoniak das Sultim $C_6H_4{<}{}^{C(C_6H_5)}_{SO_2}{>}N$ (Syst. No. 4199) (R., SAUN.; vgl. NORRIS, *Am.* **24**, 471).

4-Nitro-benzophenon-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_9O_6NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Mineralsäuren (HOLLIS, *Am.* **23**, 243, vgl. NORRIS, *Am.* **24**, 471). — $NH_4C_{13}H_8O_6NS$ (bei 210°) (Ho.). — $NaC_{13}H_8O_6NS + H_2O$. Krystalle (Ho.). — $KC_{13}H_8O_6NS$. Nadeln (Ho.). — $Mg(C_{13}H_8O_6NS)_2 + 9^1/_2H_2O$. Tafeln (Ho.). — $Ca(C_{13}H_8O_6NS)_2 + 3H_2O$. Dünne Platten (Ho.). — $Ba(C_{13}H_8O_6NS)_2$. Krystallisiert je nach den Bedingungen mit 3, $3^1/_2$, 6, 7 oder 11 Mol. Wasser (Ho.; HENDERSON, *Am.* **25**, 6). — $Pb(C_{13}H_8O_6NS)_2 + 5^1/_2H_2O$. Tafeln (Ho.).

Chlorid $C_{13}H_8O_5NClS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 20 g des höherschmelzenden oder des niedrigerschmelzenden 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-dichlorids (S. 382 u. 383) und 100 ccm Benzol mit 10 g Aluminiumchlorid bei gelindem Erwärmen (HOLLIS, *Am.* **23**, 239; HENDERSON, *Am.* **25**, 5). Aus dem Natriumsalz der 4-Nitro-benzophenon-sulfonsäure-(2) durch PCl_5 (Ho.). — Krystalle (aus Benzol + Äther); F: 177° (Ho.). — Wird durch Ammoniak in das Sultim $O_2N \cdot C_6H_3 \langle {C(C_6H_5) \atop SO_2} \rangle N$ (Syst. No. 4199) übergeführt (Ho.; vgl. NORRIS, *Am.* **24**, 487).

Benzophenon-disulfonsäure-(3.3') (?) $C_{13}H_{10}O_7S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Benzophenon und der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure (15% SO_3) bei 90° (LAPWORTH, *Soc.* **73**, 404; vgl. STAEDEL, *Z.* **1871**, 553; *A.* **194**, 314; BECKMANN, *B.* **6**, 1112). — Liefert bei der Kalischmelze m-Oxy-benzoesäure (L., *Soc.* **73**, 406). — $BaC_{13}H_8O_7S_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (L.).

Dichlorid $C_{13}H_8O_5Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Benzophenon-disulfonsäure-(3.3') (?) und PCl_5 (BECKMANN, *B.* **8**, 992). Aus dem Kaliumsalz der Benzophenon-disulfonsäure-(3.3') (?) und PCl_5 bei 100° (LAPWORTH, *Soc.* **73**, 405). — Ist wahrscheinlich dimorph (L.). Krystallisiert aus Äther in mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 121,5°, aus Chloroform in Tafeln vom Schmelzpunkt 137—138° (L.), 138° (B.). Leicht löslich in Chloroform, heißem Eisessig und Benzol, unlöslich in CS_2 (L.).

Diamid $C_{13}H_{12}O_5N_2S_2 = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 157°; schwer löslich in heißem Wasser, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Aceton (LAPWORTH, *Soc.* **73**, 405).

2. Sulfonsäuren des 4-Methyl-benzophenons $C_{14}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 440).

4-Methyl-benzophenon-sulfonsäure-(2') $C_{14}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-anhydrid $C_6H_4 \langle {CO \atop SO_2} \rangle O$ (Syst. No. 2742) und Toluol mit $AlCl_3$ (KRANNICH, *B.* **33**, 3488). — Gelbliche Masse. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich. Gibt beim Schmelzen mit Kali p-Toluylsäure. — Salze: KRANNICH. $NH_4C_{14}H_{11}O_4S + H_2O$. Tafeln. Monoklin prismatisch (GEIPEL, *Z. Kr.* **35**, 615; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 126). F: 104°. Leicht löslich in Wasser und Alkoholen, unlöslich in Äther und Benzol. — $NaC_{14}H_{11}O_4S + 4H_2O$. Tafeln. Schmilzt im Krystallwasser bei 53°. Wird oberhalb 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 247°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_{14}H_{11}O_4S + H_2O$. Prismen. Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt bei 248°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{14}H_{11}O_4S)_2 + H_2O$. Krystallinisches Pulver. Zerfließlich. Wird bei 110° wasserfrei. Schmilzt bei 215°. Leicht löslich.

3'-Nitro-4-methyl-benzophenon-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{11}O_6NS = CH_3 \cdot C_{13}H_7O(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von [3-Nitro-phenyl]-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 442) mit stark rauchender Schwefelsäure auf 100° (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 309). — Wasserhaltige Tafeln. Schmilzt wasserhaltig bei 140°, wird im Toluolbade wasserfrei und schmilzt dann bei 215°. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Schwefelsäure. — $Ba(C_{14}H_{10}O_6NS)_2 + 3H_2O$. Prismen.

3. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O$.

1. ***Sulfonsäuren des 2.4-Dimethyl-benzophenons*** $C_{15}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 449).

2.4-Dimethyl-benzophenon-sulfonsäure-(2') $C_{15}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Anhydrid der Benzoesäure-sulfonsäure-(2) $C_6H_4 \langle {CO \atop SO_2} \rangle O$ und m-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (KRANNICH, *B.* **33**, 3489). — Nadeln mit $2H_2O$. F: 80°. Leicht löslich. — $NH_4C_{15}H_{13}O_4S + ^1/_2H_2O$. Nädelchen. Schmilzt wasserfrei bei 235—236°. Leicht löslich in

[Formel: SO_3H am Ring, CH_3 am zweiten Ring; $\langle\;\rangle - CO - \langle\;\rangle - CH_3$]

Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — $NaC_{15}H_{13}O_4S$. Amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_{15}H_{13}O_4S$. Täfelchen (aus konz. wäßr. Lösung). F: 300° (unter Bräunung). — $Ba(C_{15}H_{13}O_4S)_2 + 2H_2O$. Krystallinisches Pulver. F: 207°. Leicht löslich in Wasser.

3'-Nitro-2.4-dimethyl-benzophenon-sulfonsäure-(x) $C_{15}H_{13}O_6NS = (CH_3)_2C_{13}H_6O(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 3'-Nitro-2.4-dimethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 450) mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 335). — Nadeln. — $Ba(C_{15}H_{12}O_6NS)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. ***Sulfonsäure des 2.5-Dimethyl-benzophenons*** $C_{15}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 450).

2.5-Dimethyl-benzophenon-disulfonsäure-(x.x) $C_{15}H_{14}O_7S_2 = (CH_3)_2C_{13}H_6O(SO_3H)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-benzophenon und Pyroschwefelsäure (CLAUS, *B.* **19**, 2881; ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 478). — $BaC_{15}H_{12}O_7S_2 + 2H_2O$. Warzen (CL.; E.).

4. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_{16}H_{16}O$.

1. ***Sulfonsäure des 2.4.5-Trimethyl-benzophenons*** $C_{16}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 456).

2.4.5-Trimethyl-benzophenon-sulfonsäure-(2') $C_{16}H_{16}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Anhydrid der Benzoesäure-sulfonsäure-(2) $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O$ und Pseudocumol mit $AlCl_3$ (KRANNICH, *B.* **33**, 3491). — Nädelchen (aus Chloroform). F: 169°. Sehr leicht löslich. — $NH_4C_{16}H_{15}O_4S$. Nadelbüschel (aus wenig Wasser). F: 255—256°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $NaC_{16}H_{15}O_4S + 1^1/_2H_2O$. Prismen (aus wenig Wasser). Wird oberhalb 100° wasserfrei. Schmilzt bei 274°. — $KC_{16}H_{15}O_4S$. Nadeln. F: 286° (Zers.). — $Ba(C_{16}H_{15}O_4S)_2$. Nadeln. F: 267° (Bräunung). Leicht löslich in heißem Wasser.

[Formel: SO_3H, CH_3; C_6H_4—CO—C_6H_2—CH_3; CH_3]

2. ***Sulfonsäuren des 2.4.6-Trimethyl-benzophenons*** $C_{16}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 457).

2.4.6-Trimethyl-benzophenon-sulfonsäure-(2') $C_{16}H_{16}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Anhydrid der Benzoesäure-sulfonsäure-(2) $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O$ und Mesitylen mit $AlCl_3$ (KRANNICH, *B.* **33**, 3492). — Täfelchen mit $4H_2O$. Schmilzt im Krystallwasser bei 98°. Wird bei 100—110° wasserfrei und schmilzt dann bei 184°. — $NH_4C_{16}H_{15}O_4S$. Blättchen. F: 272°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $NaC_{16}H_{15}O_4S + H_2O$. Nadelbüschel. Wird oberhalb 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 171°. — $KC_{16}H_{15}O_4S$. Tafeln. Sintert bei 315°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $Ba(C_{16}H_{15}O_4S)_2 + 4H_2O$. Nadelbüschel. Wird oberhalb 100° wasserfrei. Sintert bei 248° und schmilzt bei 252°.

[Formel: SO_3H, CH_3; C_6H_4—CO—C_6H_2—CH_3; CH_3]

2.4.6-Trimethyl-benzophenon-sulfonsäure-(x) $C_{16}H_{16}O_4S = (CH_3)_3C_{13}H_6O\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-benzophenon und konz. Schwefelsäure bei höchstens 50° (CLAUS, *B.* **19**, 2881; ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 488). — $Ba(C_{16}H_{15}O_4S)_2$. Sehr leicht lösliches Pulver (CL.; E.).

5. Sulfonsäure des 2-Methyl-5-isopropyl-benzophenons $C_{17}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 461).

2-Methyl-5-isopropyl-benzophenon-disulfonsäure-(x.x) $C_{17}H_{18}O_7S_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_{13}H_6O(CH_3)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Methyl-5-isopropyl-benzophenon mit Pyroschwefelsäure auf 60° (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 501). — $BaC_{17}H_{16}O_7S_2$.

6. Sulfonsäure des 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-benzophenons $C_{19}H_{22}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-benzophenon-disulfonsäure-(x.x') $C_{19}H_{22}O_7S_2 = CO[C_6H(CH_3)_3\cdot SO_3H]_2$. *B.* Bei der Oxydation einer alkal. Lösung von [β.β-Dichlor-α.α-bis-(2.4.5-trimethyl-phenyl)-äthylen]-disulfonsäure-(x.x') (S. 223) mit $KMnO_4$ (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 50). — $BaC_{19}H_{20}O_7S_2$ (bei 120°). Blättchen.

f) Sulfonsäure einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O$.

Fluorenon-disulfonsäure-(2.7) $C_{13}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Fluorenon (Bd. VII, S. 465) mit konz. Schwefelsäure auf 250—260° (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 345). — Liefert beim Schmelzen mit Kali 4.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 445). — $CaC_{13}H_6O_7S_2$. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol als ein gelbes amorphes Pulver gefällt.

CO
HO_3S SO_3H

g) Sulfonsäure einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O$.

Dibenzalaceton-sulfonsäure-(x) $C_{17}H_{14}O_4S = OC_{17}H_{13}\cdot SO_3H$. *B.* Man läßt Dibenzalaceton (Bd. VII, S. 500) mit Schwefelsäuremonohydrat 1 Monat stehen (VORLÄNDER, SCHROEDTER, *B.* **36**, 1493). — Krystalle (aus Wasser). F: 140° (Zers.). — $NaC_{17}H_{13}O_4S + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

h) Sulfonsäure einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-22}O$.

x-Brom-[phenyl-α-naphthyl-keton]-sulfonsäure-(x) $C_{17}H_{11}O_4BrS = C_{17}H_{10}OBr\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen des bei der Einw. von Brom auf Phenyl-α-naphthyl-keton in CS_2 im Sonnenlicht entstehenden Brom-[phenyl-α-naphthyl-ketons] (Bd. VII, S. 511) mit Schwefelsäure (ELBS, STEINIKE, *B.* **19**, 1967). — Blättchen. F: 116°. — $Pb(C_{17}H_{10}O_4BrS)_2$.

2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_2$.

Chinonsulfonsäure $C_6H_4O_5S = HC\!<\!\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\\CH\cdot CO\end{smallmatrix}\!>\!C\cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation von Hydrochinonsulfonsäure (S. 300) mit PbO_2 (SCHULTZ, STÄBLE, *J. pr.* [2] **69**, 346). Das Ammoniumsalz entsteht bei der Oxydation von 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1926) mit $PbO_2 + H_2SO_4$ (SCH., ST., *J. pr.* [2] **69**, 341). — Gelbliche Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Anilin eine karmoisinrote Färbung. — $NH_4C_6H_3O_5S$. Goldglänzende Blättchen oder dunklere Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol, Äther. Färbt sich von 185° an grau, verkohlt bei 190—195°. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte. $FeCl_3$ erzeugt vorübergehende grün-schwarze Färbung. — $KC_6H_3O_5S$. Bräunlichgelbe Blättchen oder ziegelrote Prismen. Zersetzt sich gegen 235°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Äther.

Chinontetrasulfonsäure $C_6H_4O_{14}S_4 = HO_3S\cdot C\!<\!\begin{smallmatrix}CO\cdot C(SO_3H)\\C(SO_3H)\cdot CO\end{smallmatrix}\!>\!C\cdot SO_3H$. Als additionelle Verbindung von Chinontetrasulfonsäure mit schwefliger Säure $C_6H_6O_{17}S_5 = HO_3S\cdot C\!<\!\begin{smallmatrix}C(OH)(SO_3H)\cdot C(SO_3H)\\C(SO_3H)\text{——————}CO\end{smallmatrix}\!>\!C\cdot SO_3H$ wird jetzt die Thiochronsäure aufgefaßt; vgl. die Anm. auf S. 302.

b) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_2$.

1. *Sulfonsäuren des Naphthochinons-(1.2)* $C_{10}H_6O_2 = O:C_{10}H_6:O$ (Bd. VII, S. 709).

Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (S. 303) mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 83046; *Frdl.* **3**, 1011). Durch Oxydation von 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1926) mit Salpetersäure (D: 1,4) (WITT, KAUFMANN, *B.* **24**, 3163). Durch Oxydation von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1926), am besten mit 20%iger Salpetersäure (BÖNIGER, *B.* **27**, 25). — Beim Eintragen der Alkalisalze der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in wäßrige schweflige Säure erfolgt Reduktion zu den

O
:O
SO_3H

Salzen der 1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (W., KAU.; Bö.). Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) gibt mit konz. Schwefelsäure bei mittlerer Temperatur 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 100703; *Frdl.* **5**, 175; *C.* **1899** I, 766). Liefert mit Salpeterschwefelsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 308) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 100611; *Frdl.* **5**, 174). Gibt mit Malonsäurediäthylester (Bd. III, S. 573) in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natronlauge die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\cdot CH \\ CO\text{———}C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]:CH \\ CO\text{———}CO\end{matrix}$ (Bd. X, S. 1030) (SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3694; vgl. dazu EHRLICH, HERTER, *H.* **41**, 383); reagiert in analoger Weise mit anderen Verbindungen mit „saurer Methylengruppe", z. B. mit Cyanessigester (Bd. III, S. 585) (S., C.), Malonitril (Bd. III, S. 589) (S., C.), Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) (S., BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1129), Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) (S., C.), ω-Cyan-acetophenon (Bd. X, S. 680) (S., BER., Z.). Das Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) gibt in wäßr. Lösung in der Kälte mit 1 Tl. Anilin unter Abspaltung der Sulfogruppe 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 1604) (Bö.; Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 109273; *Frdl.* **5**, 347; *C.* **1900** I, 1253). Analog reagieren andere aromatische Monoamine (Bö.), p-Phenylendiamin (Syst. No. 1766) (Bö.), p-Amino-dimethylanilin (Syst. No. 1768) (Bö.; Chem. Fabr. vorm. SANDOZ), Aminodimethylanilin-thiosulfonsäure $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot S\cdot SO_3H$ (Syst. No. 1854) (Chem. Fabr. vorm. SANDOZ), 5-Amino-naphthol-(1) (Syst. No. 1858), 7-Amino-naphthol-(2) (Syst. No. 1858), 4-Amino-acetophenon (Syst. No. 1873) (S., BER., Z.), Chrysanilin (Syst. No. 3414) (S., BER., *C.* **1907** I, 1750). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120° entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874) (Bö.). Durch Kondensation der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit Sulfonsäuren des 2-Amino-naphthols-(1) und des 1-Amino-naphthols-(2) in alkalischer (DAHL & Co., D. R. P. 82740; *Frdl.* **4**, 502) oder essigsaurer Lösung (DAHL & Co., D. R. P. 83969; *Frdl.* **4**, 503) erhält man lösliche Produkte, die beim Kochen der Lösungen mit überschüssiger Naphthochinonsulfonsäure in Oxazinfarbstoffe übergehen; so entsteht mit 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1926) Alizaringrün B (*Schultz, Tab.* No. 657), mit 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1926) Alizaringrün G (*Schultz, Tab.* No. 656). Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) vereinigt sich mit den Nitrosoderivaten sekundärer oder tertiärer aromatischer Amine in Gegenwart von Natriumthiosulfat unter Abspaltung der Sulfogruppe zu blauen Thiazinfarbstoffen

I. HO_3S · N · N · HO C_6H_5 II. HO C_6H_5 · N · HO_3S · N   III. O · N · N · OH C_6H_5

(BAY. & Co., D. R. P. 83046, 84232, 84233; *Frdl.* **3**, 1011, 1013, 1014). Bei der Kondensation von Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin in schwefelsaurer Lösung entstehen (in Form ihrer inneren Salze) 9-Sulfo-ang.-naphthophenazin-11-hydroxyphenylat (Formel I) (Syst. No. 3707), 9-Sulfo-ang.-naphthophenazin-12-hydroxyphenylat (Formel II) (Syst. No. 3707) und eine Verbindung $C_{22}H_{14}O_2N_2$ (s. bei 2-Amino-diphenylamin, Syst. No. 1748), in der vielleicht das Oxyrosindon von der Formel III vorliegt (KEHRMANN, LOCHER, *B.* **29**, 2072; **31**, 2428, 2436). — $NaC_{10}H_5O_5S$ (bei 110°). Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (W., KAU.).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(4) bezw. 2-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Man tröpfelt eine Lösung von 6,9 g $NaNO_2$ in eine Lösung von 24,6 g des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) in 300 ccm Wasser und 19 ccm Salzsäure (von 39 Vol.-%) (WITT, KAUFMANN, *B.* **24**, 3160). — Bräunlichgelbe Krystalle. Enthält lufttrocken $3^1/_2$ H_2O (W., K.). Wird bei 115° wasserfrei; die wasserfreie Säure ist zinnoberrot (W., K.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (W., K.). — Bei der Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ wird 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1926) gebildet (W., K.; CONRAD, FISCHER, *A.* **273**, 117). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (W., K.; vgl. BENDER, *B.* **22**, 996). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874) (W., K.). — $NaC_{10}H_6O_5NS$ (bei 100°). Orangegelbe bis rote Nadeln und Prismen. Leicht löslich in

O :N·OH SO_3H bezw. OH ·NO SO_3H

Wasser (W., K.). — Kaliumsalz. Gelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (C., F.). — $CuC_{10}H_5O_5NS + 3H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (HOFFMANN, *B.* **24**, 3743). — $CuC_{10}H_5O_5NS + 2NH_3 + H_2O$. Braune Täfelchen (H.). — $AgC_{10}H_6O_5NS$. Orangegelber Niederschlag (C., F.). — $Ba(C_{10}H_6O_5NS)_2$. Gelb (W., K.). — $Ba(C_{10}H_6O_5NS)_2 + 3H_2O$. Zinnoberrote Krystalle. Färbt sich bei 150° unter Abgabe des Krystallwassers gelb. Äußerst schwer löslich in Wasser (W., K.). — $ZnC_{10}H_5O_5NS + 2NH_3 + H_2O$. Braunrote Nadeln (H.). — $FeNa_3(C_{10}H_5O_5NS)_3 + xH_2O$ (Naphtholgrün). Dunkelgrüne Blättchen (H.; vgl. auch GANS & Co., D. R. P. 28065, 28901; *Frdl.* 1, 335, 337). — $FeK_3(C_{10}H_5O_5NS)_3$ (bei 120°). Dunkelgrüne undeutliche Krystalle (H.).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(5) bezw. 2-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Zusatz von $NaNO_2$ zur salzsauren Lösung der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1460). — Gelbe Nadeln mit 2 H_2O. — Gibt mit Eisensalzen eine grüne Färbung. — $NaC_{10}H_6O_5NS + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — Bariumsalz. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht, wenn man 10 g 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1926) in kleinen Teilen in 10 ccm Salpetersäure (D: 1,2) einträgt (WITT, *B.* **24**, 3154; vgl. WITT, D. R. P. 50506; *Frdl.* **2**, 272). — Die freie Säure ist äußerst unbeständig (WITT). — Bei der Oxydation mit H_2O_2 in alkal. Lösung entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) (S. 349) (TEICHNER, WEIL, *B.* **38**, 3376). Das Ammoniumsalz liefert mit wäßriger schwefliger Säure das Ammoniumsalz der 1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (WITT). Einw. von Phenylhydrazin: TEICHNER, *B.* **38**, 3378. Verwendung zur Darstellung von Thiazinfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 84849; *Frdl.* **3**, 1016. — $NH_4C_{10}H_5O_5S$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser) (WITT).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6) bezw. 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Tl. des Ammoniumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in 16—18 Tln. Wasser mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und fügt unter Kühlung verd. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu; die Lösung wird dann mit NH_3 übersättigt und mit $BaCl_2$ gefällt (MELDOLA, *Soc.* **39**, 41). — Orangefarbene Krystallkörner. Zersetzt sich bereits bei sehr mäßigem Erhitzen (MEL.). Äußerst leicht löslich in Wasser (MEL.). — Wird beim Behandeln mit verd. Salpetersäure oder $KMnO_4$ nicht in Phthalsäure übergeführt (MEL.). Gibt in wäßr. Lösung mit schwefliger Säure bei 25—35° 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) (Syst. No. 1926) (BÖNIGER, *B.* **27**, 3051). Gibt beim Kochen mit salzsaurem o-Phenylendiamin und roher Salzsäure ang. Naphthophenazin-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 3707) (s. nebenstehende Formel) (ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4267). — Beim Erwärmen mit p-Amino-dimethylanilin-thiosulfonsäure $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot S \cdot SO_3H$ (Syst. No. 1854) in essigsaurer Lösung entsteht ein violettroter Indophenolfarbstoff, der sich durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure in einen blauen Thiazinfarbstoff überführen läßt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 97675; *C.* **1898** II, 692). Analog verläuft die Reaktion mit 2-Amino-5-dimethylamino-phenylmercaptan und Bis-[2-amino-5-dimethylamino-phenyl]-disulfid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 97675; *C.* **1898** II, 692). — $Na_2C_{10}H_5O_5NS + 2H_2O$. Grüne Nädelchen (HOFFMANN, *B.* **24**, 3746). — $CuC_{10}H_5O_5NS + 2NH_3 + H_2O$. Schwer lösliche, braune Blättchen (Ho.). — $AgNH_4C_{10}H_5O_5NS + (NH_4)_2C_{10}H_5O_5NS + H_2O$. Dunkelolivgrüne Nadeln (MEL.). — $MgC_{10}H_5O_5NS + 3H_2O$. Dunkelorangefarbene Nadeln. Mäßig löslich im kaltem Wasser (MEL.). — $Ba(C_{10}H_6O_5NS)_2 + H_2O$. *B.* Beim Übergießen des basischen Bariumsalzes (s. u.) mit verd. Salzsäure (MEL.). Orangefarbene Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 30° 2 Tle. Salz. — $BaC_{10}H_5O_5NS + 2H_2O$. *B.* Aus der Säure in ammoniakalischer Lösung durch $BaCl_2$ (MEL.). Grüne Nadeln. Wird erst bei 240—250° wasserfrei. — $ZnC_{10}H_5O_5NS + 3H_2O$. Orangefarbene Schuppen mit dunkelgrünem Reflex (MEL.). — $ZnC_{10}H_5O_5NS + 2NH_3 + H_2O$. Gelbgrüne Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (Ho.). — $PbC_{10}H_5O_5NS + H_2O$. Ockerfarbene Nädelchen. Unlöslich in siedendem Wasser (MEL.). — Das Ferrinatriumsalz ist das Naphtholgrün B des Handels (vgl. GANS & Co., D. R. P. 28065; *Frdl.* 1, 335; HOFFMANN, *B.* **24**, 3741; *Schultz, Tab.* No. 4).

Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6) bezw. 1-Nitroso-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_4N_2S$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (KALLE & Co., D. R. P. 60120; *Frdl.* **3**, 808). — Gelbe Nadeln. Eisenvitriol färbt die essigsaure Lösung nicht. — Natriumsalz. Grüne Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(7) bezw. 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 285) und salpetriger Säure (WEINBERG, *B.* **20**, 2908). — $NaC_{10}H_6O_5NS+2H_2O$. Goldglänzende Nadeln.

Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_6O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 1926) durch Oxydation mit Salpetersäure oder Brom (WITT, *B.* **24**, 3157). — Bei der Einw. von Anilin entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-disulfonsäure-(3.6)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 1660) (TEICHNER, *B.* **38**, 3379). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht hauptsächlich das (nicht näher beschriebene) Phenylhydrazinsalz der 1.2-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), daneben wird das 2-Phenylhydrazon der Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 2159) erhalten (TEICHNER, *B.* **38**, 3377).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-disulfonsäure-(3.7) bezw. 1-Nitroso-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) $C_{10}H_7O_8NS_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Das saure Natriumsalz entsteht beim Ansäuern einer Lösung des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7), gemischt mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 640; *C.* **1906 II**, 474). — Die Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl führt zu 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) (Syst. No. 1926).

Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.6) $C_{10}H_6O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) oder von 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) mit 40%iger Salpetersäure unterhalb 15° (BÖNIGER, *B.* **27**, 3052). — Durch Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) (S. 349) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 100703; *C.* **1899** I, 766). Beim Schütteln der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes mit Anilin bei 40—50° entsteht das Kaliumsalz der 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4)-sulfonsäure-(6) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1660) (B.). Findet Verwendung zur Darstellung von Thiazinfarbstoffen (vgl. Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 116765; *Frdl.* **6**, 508; *C.* **1901** I, 154), z. B. von Indochromogen S (*Schultz, Tab.* No. 666). — $K_2C_{10}H_4O_8S_2$. Goldgelbe Nadeln (B.).

Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.7) $C_{10}H_6O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) oder von 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7) mit 30%iger Salpetersäure (BÖNIGER, *B.* **27**, 3053). — Beim Schütteln der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes mit Anilin bei 40—50° entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4)-sulfonsäure-(7) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1660) (B.). Verwendung zur Darstellung von Thiazinfarbstoffen: Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 116765; *C.* **1901 I**, 154. — $K_2C_{10}H_4O_8S_2$. Goldgelbe Nadeln (B.).

2. *Sulfonsäuren des Naphthochinons-(1.4)* $C_{10}H_6O_2 = O:C_{10}H_6:O$ (Bd. VII, S. 724).

Naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Lösen von 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) in HNO_3 (SEIDEL, *B.* **25**, 425; CONRAD, FISCHER, *A.* **273**, 115). Entsteht auch beim Einleiten von nitrosen Gasen in einen Brei aus 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) und Alkohol (S.). — $NH_4C_{10}H_5O_5S$. Hellorangefarbene Blätter (aus verd. Alkohol) oder Nadeln. Schmilzt unter völliger Zersetzung ober-

halb 230°; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (S.). Beim Kochen mit Anilin entsteht 3-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928) (S.). — $KC_{10}H_5O_5S + H_2O$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser) (C., F.).

Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-sulfonsäure-(2) bezw. 4-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von 23 g des Kaliumsalzes der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) in 50 ccm 2-n-Salzsäure mit 50 ccm doppelt normaler KNO_2-Lösung (CONRAD, FISCHER, *A.* **273**, 112). — Die freie Säure läßt sich nicht aus dem Kaliumsalz und Salzsäure gewinnen. — Verdünnte Salpetersäure erzeugt 2.4-Dinitro-naphthol-(1). Beim Erhitzen des Anilinsalzes mit Anilin auf 130—140° entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874). — $KC_{10}H_6O_5NS$. Dunkelgelbe Krystalle. — $AgC_{10}H_6O_5NS + H_2O$.

2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_4O_5Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 100 g $NaClO_3$ in ein Gemisch aus 100 g Naphtholgelb S [Natriumsalz der 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 275)] und 3 l Salzsäure (D: 1,09); man läßt 1 Tag stehen und verdunstet dann auf die Hälfte, worauf sich das Natriumsalz ausscheidet (CLAUS, VAN DER CLOET, *J. pr.* [2] **37**, 181). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 229°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und $CHCl_3$. — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird von Alkalilösungen leicht in HCl und eine Chloroxynaphthochinonsulfonsäure (S. 349) zerlegt. Beim Erhitzen mit KOH auf 220° entsteht 4-Oxy-phthalsäure. Anilin erzeugt Chloranilinonaphthochinonsulfonsäure (Syst. No. 1928). — $NaC_{10}H_3O_5Cl_2S$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). — $AgC_{10}H_3O_5Cl_2S$. Mattgelbes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_3O_5Cl_2S)_2$. Hellgelbes Krystallpulver. Kaum löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_{10}H_3O_5Cl_2S)_2$. Mattgelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-disulfonsäure-(2.5) bezw. 4-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5) $C_{10}H_7O_8NS_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Kaliumsalzes der 8-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) mit überschüssiger sehr konz. Natronlauge bis zur Lösung (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1536). — Äußerst leicht löslich in Wasser mit gelbbrauner Farbe. — Bei anhaltendem Behandeln mit Natriumamalgam entsteht ausschließlich 4-Amino-naphthol-(1). — $K_2C_{10}H_5O_8NS_2 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln.

Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-disulfonsäure-(2.7) bezw. 4-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_7O_8NS_2$, s. nebenst. Formeln. *B.* Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf die salzsaure Lösung des Bariumsalzes der Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1463). — Reagiert nicht mit Eisensalzen (F., T.). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 275) (SELTZER, D. R. P. 20716; *Frdl.* **1**, 330).

5-Nitro-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-disulfonsäure-(2.7) bezw. 4-Nitroso-5-nitro-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Man verrührt eine Lösung von 80 g des Natriumsalzes der 4.5-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (S. 218) in 6 l Wasser mit 160 g Natronlauge von 40° Bé und läßt stehen, bis eine Probe der Lösung auf Zusatz von wenig Chlorkalium völlig klar bleibt; ist dieser Punkt erreicht, so wird das Reaktionsgemisch mit 160 g Salzsäure angesäuert und mit Chlorkalium oder Chlornatrium das Dikalium- oder Dinatriumsalz der 5-Nitro-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-disulfonsäure-(2.7) ausgefällt (KALLE & Co., D. R. P. 113063; *Frdl.* **6**, 180; *C.* **1900** II, 511). — Die schwach gelbliche Lösung der durch Aussalzen gewonnenen Salze wird durch kaustische oder kohlensaure Alkalien unter Bildung

basischer Salze tief gelb gefärbt. Überschüssiges Kali fällt das basische Kaliumsalz als grünen krystallinischen Niederschlag.

3. Derivat einer ***Sulfonsäure, von der es ungewiß ist, ob sie sich von Naphthochinon-(1.2) oder von Naphthochinon-(1.4) ableitet.***

Naphthochinon - (1.2) - oxim - (2) - sulfonsäure - (7) oder Naphthochinon - (1.4) - oxim - (1) - sulfonsäure - (6) bezw. 2 oder 4 - Nitroso - naphthol - (1) - sulfonsäure - (7) $C_{10}H_7O_5NS = (O:)(HO\cdot N:)C_{10}H_5\cdot SO_3H$ bezw. $(HO)(ON)C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) durch Nitrosierung (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1461). — $NaC_{10}H_6O_5NS + 1^1/_2H_2O$. Dunkelorangegelbe Nadeln.

c) Sulfonsäure einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_2$.

Benzil-disulfonsäure-(3.3′) $C_{14}H_{10}O_8S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt 30 Tle. des Bariumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (S. 324), gelöst in 150 Tln. 50—55%igem Alkohol, mit 5 Tln. 96—98%igem KCN 4 Stdn. vorsichtig am Kühler, filtriert und extrahiert das zur Trockne eingedampfte Filtrat mit 85%igem Alkohol; den Rückstand löst man in wenig Wasser, fällt die Lösung durch Alkohol und oxydiert den Niederschlag durch starke Salpetersäure (KAFKA, *B.* **24**, 794). — $BaC_{14}H_8O_8S_2$. Krystallpulver. Äußerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

d) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des Anthrachinons*** $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ (Bd. VII, S. 781).

Anthrachinon - sulfonsäure - (1), Anthrachinon - α - sulfonsäure $C_{14}H_8O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von 100 Tln. Anthrachinon mit 0,5 Tln. Quecksilber und 110 Tln. rauchender Schwefelsäure von 29% SO_3 auf 130° (ILJINSKI, *B.* **36**, 4197). Durch ca. 1-stdg. Erhitzen eines innigen Gemenges von 100 g Anthrachinon und 1 g Mercurosulfat mit 120 g rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 auf 150° (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 67; BAYER & Co., D. R. P. 149801; *Frdl.* **7**, 194; *C.* **1904** I, 1043). Entsteht in geringer Menge beim Sulfonieren von Anthrachinon auch ohne Kontaktsubstanz, neben Anthrachinon-sulfonsäure-(2), Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) und Oxy-anthrachinonsulfonsäuren (DÜNSCHMANN, *B.* **37**, 332; LIEBERMANN, PLEUS, *B.* **37**, 647). Aus 1-Nitro-anthrachinon durch Kochen mit 10%iger wäßr. Natriumsulfitlösung (R. E. SCHM., *B.* **37**, 69; BAYER & Co., D. R. P. 164292; *Frdl.* **8**, 231; *C.* **1905** II, 1479). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht Anthracen-sulfonsäure-(1) (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 70; DIENEL, *B.* **38**, 2863). Wenn man Anthrachinon-sulfonsäure-(1) in rauchender Schwefelsäure von 23% SO_3 bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Halogenüberträgern mit trocknem Chlor behandelt, erhält man 5.8-Dichlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216071; *Frdl.* **9**, 678). Beim Einleiten von Chlor in eine mit Salzsäure versetzte wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) bei 100° entsteht 1-Chlor-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 205195; *Frdl.* **9**, 673; *C.* **1909** I, 414). Erhitzt man das Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Brom und Wasser unter Druck auf 190°, so erhält man 1-Brom-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 205195; *Frdl.* **9**, 673; *C.* **1909** I, 414). Beim Nitrieren von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) entstehen 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) und 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (R. E. SCHM., *B.* **37**, 71; BAY. & Co., D. R. P. 164293, 167169; *Frdl.* **8**, 235, 232; *C.* **1905** II, 1699; **1906** I, 880). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé in Gegenwart von Mercurosulfat auf 190° bis 200° entsteht Anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 160104; *Frdl.* **8**, 236; *C.* **1905** I, 1447). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 25—30% SO_3 auf 150° entsteht 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 351) (Höchster Farbw., D. R. P. 158413; *Frdl.* **8**, 263; *C.* **1905** I, 704). Bei längerem Erhitzen auf 160—180° mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 bei Abwesenheit von Quecksilber entstehen hauptsächlich Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7) und eine Anthrachinontrisulfonsäure (WEDEKIND & Co., D. R. P. 170329; *Frdl.* **8**, 233; *C.* **1906** I, 1719). Beim mehrstündigen Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 unter Zusatz von Borsäure auf 130—135° entstehen Alizarin-disulfonsäure-(3.5) (S. 356) und Chinizarin-sulfonsäure-(5) (S. 357) (BAY. & Co., D. R. P. 172688; *Frdl.* **8**, 260; *C.* **1906** II, 646). Anthrachinon-sulfonsäure-(1) liefert mit rauchender Schwefelsäure von 80% SO_3 bei 30° den Schwefelsäureester der Purpurin-sulfonsäure-(8) (S. 362) (R. E. SCHM., *B.* **37**, 71; BAY. & Co., D. R. P. 155045; *Frdl.* **7**, 185;

C. **1904** II, 1270). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit wäßr. Ammoniak auf 180—190° entsteht 1-Amino-anthrachinon (Syst. No. 1874) (R. E. SCHM., *B.* **37**, 70; BAY. & Co., D. R. P. 149801, 175024; *Frdl.* **7**, 194; **8**, 284; *C.* **1904** I, 1043; **1906** II, 1465). Analog entstehen mit aliphatischen oder aromatischen Aminen die N-Alkyl- und N-Acyl-derivate des 1-Amino-anthrachinons; z. B. mit p-Toluidin das 1-p-Tolyl-amino-anthrachinon (R. E. SCHM., *B.* **37**, 70; BA. & Co., D. R. P. 175024; *Frdl.* **8**, 284; *C.* **1906** II, 1465). Anthrachinon-sulfonsäure-(1) wird durch Erhitzen mit Ätznatron oder mit Kalkmilch unter Druck in Erythrooxyanthrachinon (Bd. VIII, S. 338) übergeführt (ILJ., *B.* **36**, 4197; DÜN., *B.* **37**, 333; BAY. & Co., D. R. P. 172642; *Frdl.* **8**, 238; *C.* **1906** II, 471). Beim Erhitzen mit Alkalicarbonaten und Wasser wird ebenfalls Erythrooxyanthrachinon gebildet (BAY. & Co., D. R. P. 197649; *Frdl.* **9**, 679; *C.* **1908** I, 1749). Beim Kochen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Natriumhydrosulfid in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht 1-Sulfhydryl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) (BAY. & Co., D. R. P. 212857; *Frdl.* **9**, 704; *C.* **1909** II, 774). Beim Kochen von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Methylalkohol und Ätznatron entsteht Erythrooxyanthrachinonmethyläther (R. E. SCHM., *B.* **37**, 70; BAY. & Co., D. R. P. 156762; *Frdl.* **8**, 240; *C.* **1905** I, 313). Das Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfon-säure-(1) gibt beim Erhitzen mit Kaliumphenolat auf 170° Erythrooxyanthrachinonphenyl-äther (BAY. & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 242; *C.* **1905** I, 1517). Mit Kaliumthiophenolat wurde analog 1-Phenylthio-anthrachinon erhalten (Bd. VIII, S. 342) (DECKER, WÜRSCH, *A.* **348**, 239), mit Kalium-α-naphtholat Erythrooxyanthrachinon-α-naphthyläther (LAUBE, *B.* **39**, 2245), mit Kalium-β-naphtholat Erythrooxyanthrachinon-β-naphthyläther neben Anthrachinon (DECKER, LAU., *A.* **348**, 233; LAU., *B.* **39**, 2246). — Natriumsalz. Gold-gelbe Blättchen. 100 ccm einer heiß gesättigten wäßr. Lösung enthalten 5,1 g, einer kalt gesättigten Lösung 0,53 g Salz (DÜN., *B.* **37**, 332). — Kaliumsalz. Hellgelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (ILJ., *B.* **36**, 4197; R. E. SCHM., *B.* **37**, 67). — $Ca(C_{14}H_7O_5S)_2$. Krystallisiert in kleinen Nadeln und ist in heißem Wasser ziemlich löslich (ILJ., *B.* **36**, 4197). — Das Strontium-, Barium- und Bleisalz sind in siedendem Wasser fast unlöslich (ILJ., *B.* **36**, 4197).

5-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_5ClS = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) durch Erwärmen mit Salzsäure und Natriumchlorat; man salzt mit Kaliumchlorid aus (BAYER & Co., D. R. P. 205913; *Frdl.* **9**, 674; *C.* **1909** I, 702). — Kaliumsalz. Schwach gelb gefärbte Nadeln. Die Lösung in konzentrierter Schwefel-säure ist hellgelb.

8-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_5ClS = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) mit Natriumchlorat und Salzsäure bei ca. 90°; man salzt mit Kaliumchlorid aus (BAYER & Co., D. R. P. 205913; *Frdl.* **9**, 674; *C.* **1909** I, 702). — Kaliumsalz. Hellgelbe Nadeln. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb.

5.8-Dichlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_6O_5Cl_2S = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Anthrachinon-sulfonsäure-(1) und Chlor in rauchender Schwefelsäure (von 23% SO_3) in Gegenwart von Jod oder Chlorjod bei gewöhnlicher Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216071; *Frdl.* **9**, 678; *C.* **1909** II, 2103). — Gelbliche Krystalle (aus 90%iger Essig-säure). — Liefert mit $KClO_3$ und Salzsäure 1.4.5-Trichlor-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 214714; *Frdl.* **9**, 679; *C.* **1909** II, 1603). Bei der Kondensation mit Ammoniak oder Aminen wird Chlor durch NH_2 bezw. Aminoreste substituiert (B. A. S. F., D. R. P. 206645; *Frdl.* **9**, 720; *C.* **1909** I, 1210).

5-Brom-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_5BrS = C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt 10 Tle. des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit 8 bis 9 Tln. Brom und 40 bis 50 Tln. Wasser 4 bis 5 Stdn. unter Druck auf 180—190° (BAYER & Co., D. R. P. 205913; *Frdl.* **9**, 674; *C.* **1909** I, 702). — Kaliumsalz. Gelbe Nadeln. In Wasser leicht löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb.

5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_7NS = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrieren der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) in schwefelsaurer Lösung mittels HNO_3 von 45½° Bé bei 80—90°, neben der 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1); die 5-Nitrosäure scheidet sich aus und wird über Asbest abfiltriert (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 71; BAYER & Co., D. R. P. 164293, 167169; *Frdl.* **8**, 235, 232; *C.* **1905** II, 1699; **1906** I, 880). — Krystalle (aus Wasser). — Läßt sich mit Natronlauge und Schwefelnatrium in heißer wäßr. Lösung zu 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) reduzieren (R. E. SCHM.). Beim Kochen mit wäßrigen Lösungen neutraler Alkalisulfite entsteht Anthrachinon-disulfon-säure-(1.5) (S. 340) (R. E. SCHM.; BAY. & Co., D. R. P. 167169). Beim Erhitzen mit Calcium-hydroxyd und Wasser auf 190—200° entsteht Anthrarufin (BAY. & Co., D. R. P. 158891; *Frdl.* **8**, 254; *C.* **1905** I, 842). Läßt sich durch methylalkoholisches Kali in 1-Methoxy-anthra-chinon-sulfonsäure-(5) (S. 351) überführen (BAY. & Co., D. R. P. 205881; *Frdl.* **9**, 717; *C.* **1908** I, 881). Durch Verschmelzen des Kaliumsalzes mit Kaliumphenolat bei 160—165° wird das

Kaliumsalz der 1-Phenoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) gebildet (BAY. & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 245; *C.* **1905** I, 1517). Beim Erwärmen der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit wäßr. Methylaminlösung auf 50—70° entsteht 5-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928), beim Erhitzen auf 150—160° 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (Syst. No. 1874) (R. E. SCHM.; BAY. & Co., D. R. P. 164293). — Kaliumsalz. Tafeln. Ziemlich schwer löslich (R. E. SCHM.).

8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_7NS = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrieren der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) in schwefelsaurer Lösung mit HNO_3 von $45^1/_2$° Bé bei 80—90°, neben 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 71; BAYER & Co., D. R. P. 164293, 167169; *Frdl.* **8**, 235, 232; *C.* **1905** II, 1699; **1906** I, 880). — Krystalle (aus Wasser). — Bei der Reduktion mit Na_2S und NaOH entsteht 8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928), beim Kochen mit wäßr. Sulfitlösungen Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (S. 341) (R. E. SCHM.; BAY. & Co., D. R. P. 167169). Beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd und Wasser auf 190—200° entsteht Chrysazin (Bd. VIII, S. 458) (BAY. & Co., D. R. P. 158891; *Frdl.* **8**, 254; *C.* **1905** I, 842). Beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilberoxyd auf 190—200° entsteht 1-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 791) (BAY. & Co., D. R. P. 160104; *Frdl.* **8**, 236; *C.* **1905** I, 1447). Beim Erwärmen mit wäßr. Methylaminlösung auf 50—70° entsteht 8-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928), beim Erhitzen auf 150—170° 1.8-Bis-methylamino-anthrachinon (Syst. No. 1874) (R. E. SCHM.; BAY. & Co., D. R. P. 164293). — Das Kaliumsalz krystallisiert in Nadeln (R. E. SCHM.; BAY. & Co., D. R. P. 164293).

Anthrachinon-sulfonsäure-(2), Anthrachinon-β-sulfonsäure $C_{14}H_8O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben Anthrachinondisulfonsäure beim Erhitzen von 1 Tl. Anthrachinon (Bd. VII, S. 781) mit 2—3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 250—260° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* **160**, 131; vgl. DÜNSCHMANN, *B.* **37**, 332). Vanadinsalze wirken beschleunigend bei der Sulfurierung von Anthrachinon (THÜMMLER, D. R. P. 214156; *Frdl.* **9**, 670; *C.* **1909** II, 1396). Beim Erhitzen von 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 747) mit rauchender Schwefelsäure (LIE., *B.* **7**, 805). Zur Darstellung vgl. auch *Frdl.* **1**, 302. — Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (GR., LIE.). — Beim $^1/_2$-stdg. Kochen des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Jodwasserstoffsäure (D: höchstens 1,7) und Phosphor erhält man Anthracen-sulfonsäure-(2) (S. 194) (LIE., *A.* **212**, 48). Beim Kochen von 3 Tln. des Natriumsalzes mit 5 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7—1,8) und 1 Tl. Phosphor wird Anthracen-dihydrid-(9.10)-sulfonsäure-(2) (S. 194) gebildet (LIE., *A.* **212**, 45). Erhitzt man das Natriumsalz mit stärkerer Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr, so findet sich unter den Reduktionsprodukten auch Anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. V. S. 641) (LIE., *A.* **212**, 45). Anthrachinon-sulfonsäure-(2) wird bei längerem Kochen mit Wasser und Natriumamalgam zu Anthracen-sulfonsäure-(2) reduziert (LIE., BISCHOF, *B.* **13**, 47). Diese Reduktion erfolgt sehr leicht auch beim Erhitzen von Anthrachinon-β-sulfonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak im Wasserbade (LIE., *A.* **212**, 57). Bei der Einw. von Chlor auf eine Lösung von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure (66° Bé) bei 160° oder auf eine Lösung in rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) in Gegenwart von Jod oder Chlorjod in der Kälte wird 5.8-Dichlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) gebildet (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216071; *Frdl.* **9**, 677, 678; *C.* **1909** II, 2103). Beim Erhitzen mit Salzsäure und Natriumchlorat auf 100° entsteht 2-Chlor-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 205195; *Frdl.* **9**, 673; *C.* **1909** I, 414). Bei der Einw. von Brom auf Anthrachinon-sulfonsäure-(2) in rauchender Schwefelsäure von 23% SO_3 in Gegenwart von Jod bei etwa 30° wird x-Brom-anthrachinon-sulfonsäure-(2) gebildet (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216071; *Frdl.* **9**, 678; *C.* **1909** II, 2103). Führt man die Bromierung bei Wasserbadtemperatur aus, so erhält man eine höher bromierte Verbindung (B. A. S. F., D. R. P. 216071). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit einem Gemisch gleicher Teile rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung werden 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) gebildet (CLAUS, *B.* **15**, 1514). Beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Schwefelsäure von 66° Bé in Gegenwart von Borsäure und Quecksilberoxyd auf 190—200° entsteht Chinizarin-sulfonsäure-(6) (S. 357) (BAY. & Co., D. R. P. 162035; *Frdl.* **8**, 259; *C.* **1905** II, 864). Diese entsteht auch beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat in Gegenwart von Natriumnitrit und Borsäure auf 200—230° (BAY. & Co., D. R. P. 84505; *Frdl.* **4**, 300) sowie beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° Bé, Natriumnitrit und Quecksilbersulfat auf 175° (B. A. S. F., D. R. P. 153129; *Frdl.* **7**, 183; *C.* **1904** II, 751). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° Bé, Natriumnitrit und Quecksilbersulfat bei Gegenwart von Arsen-, Phosphor- oder Antimonverbindungen auf 210° entsteht die Purpurin-sulfonsäure-(6 oder 7) (S. 362) (B. A. S. F., D. R. P. 153129, 154337; *Frdl.* **7**, 184, 218; *C.* **1904** II, 751, 1080). Geht beim Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 in Gegenwart von Quecksilber-

sulfat bei etwa 160° in ein Gemisch von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6) und Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7) über (ILJINSKY, *B.* **36**, 4198; WEDEKIND & Co., D. R. P. 202398; *Frdl.* **9**, 671; *C.* **1908 II**, 1476). Über die Produkte, die bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) entstehen, vgl. A. G. PERKIN, W. H. PERKIN, *B.* **18**, 1723; *Soc.* **47**, 679; A. G. P., *Soc.* **117** [1920], 707; A. G. P., SEWELL, *Soc.* **123** [1923], 3032. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Ätzkalk und Wasser unter Druck auf 170° erhält man 2-Oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 342) (Höchster Farbw., D. R. P. 106505; *Frdl.* **5**, 276; *C.* **1900 I**, 741). Beim Schmelzen mit Kali entsteht zuerst 2-Oxy-anthrachinon, dann Alizarin (Bd. VIII, S. 439) (GR., LIE.), Benzoesäure, Protocatechusäure und p-Oxy-benzoesäure (LIE., DEHNST, *B.* **12**, 1293, 1597). Zur Darstellung von Alizarin wird das Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Natriumhydroxyd unter Zusatz von Alkalichloraten erhitzt (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 343; FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 2. Aufl. [Berlin 1922], S. 176; *Schultz*, *Tab.* No. 778). Überführung der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) in einen schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Farbstoff durch Erhitzen mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden: B. A. S. F., D. R. P. 95484; *Frdl.* **5**, 454; *C.* **1898 I**, 815. Anthrachinon-sulfonsäure-(2) oder ihre Salze liefern beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180—190° 2-Amino-anthrachinon (Syst. No. 1874) (v. PERGER, *B.* **12**, 1567; vgl. auch BOURCART, *B.* **12**, 1418; *Bl.* [2] **33**, 263). Über die Produkte, welche beim Verschmelzen von anthrachinon-β-sulfonsaurem Natrium mit Natriumamid in Naphthalin entstehen, vgl. SACHS, *B.* **39**, 3019. Beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Methylalkohol und NaOH im Autoklaven auf 130° entsteht 2-Methoxy-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 166748; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1906 I**, 517). Über ein Kondensationsprodukt, das beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit p-Toluidin auf 140—250° entsteht, vgl. BAY. & Co., D. R. P. 136872; *C.* **1902 II**, 1438).

$NaC_{14}H_7O_5S + H_2O$ (in der technischen Literatur oft „Silbersalz" genannt). Silberglänzende (v. PERGER, *J. pr.* [2] **19**, 218) Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (LIEBERMANN, *A.* **212**, 44). 100 ccm einer heiß gesättigten wäßr. Lösung enthalten 21 g Salz, 100 ccm einer kalt gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,83 g Salz (DÜNSCHMANN, *B.* **37**, 332). — $Ca(C_{14}H_7O_5S)_2 + 2H_2O$ (LIE., *A.* **212**, 45). — $Ba(C_{14}H_7O_5S)_2 + H_2O$. Mikroskopische Tafeln. Löst sich sehr schwer selbst in siedendem Wasser (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* **160**, 132; LIE., *A.* **212**, 45). — $Ce(C_{14}H_7O_5S)_3 + 3H_2O$. Hellgelbgrüne Blätter. 100 g Wasser lösen bei 15° 0,17 g, bei 100° 40,68 g; 100 g Methylalkohol lösen bei 15° 0,10 g, 100 g Äthylalkohol bei 15° 0,02 g (ERDMANN, NIESZYTKA, *A.* **361**, 186). — $Pb(C_{14}H_7O_5S)_2$ (bei 140°). Gelblichweiße Krystalle; schwer löslich in Wasser (v. PERGER, *J. pr.* [2] **19**, 219).

Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{28}H_{14}O_4S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2S$ [1]). *B.* Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2); man kocht das Destillat mit Barytwasser aus, extrahiert den Rückstand mit heißem Eisessig, bis dieser sich nur noch schwach gelb färbt, und krystallisiert den ungelöst gebliebenen Körper dann aus großen Mengen siedendem Eisessig um (A. G. PERKIN, W. H. PERKIN, *B.* **18**, 1723; *Soc.* **47**, 679). Entsteht neben Alizarin beim Schmelzen von Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfoxyd mit Kali (A. G. P., W. H. P., *Soc.* **53**, 835). — Orangefarbene hochschmelzende Nadeln (aus Eisessig). Fast unlöslich in siedendem Alkohol, etwas löslicher in Eisessig, Toluol, Phenol, Anilin. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe. — Wird von rauchender Salpetersäure zu Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfoxyd oxydiert. Chromsäure in heißem Eisessig oxydiert zu Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfon. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Anthracen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin.

Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfoxyd $C_{28}H_{14}O_5S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2SO$ [1]). *B.* Aus Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,5) (A. G. P., W. H. P., *Soc.* **53**, 834). — Farblose hochschmelzende Nadeln (aus Anilin + Alkohol). Etwas löslich in heißem Aceton, leichter in Eisessig, leicht in heißem Anilin. Wird von Chromsäure zu Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfon oxydiert. Bei der Kalischmelze werden Alizarin und Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid gebildet. Bildet mit Anilin eine bräunliche Verbindung, die durch siedenden Alkohol wieder gespalten wird.

Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfon $C_{28}H_{14}O_6S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2SO_2$ [1]). *B.* Aus Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid oder aus Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfoxyd durch Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig (A. G. P., W. H. P., *B.* **18**, 1725; *Soc.* **47**, 683; **53**, 837). — Farblose Krystalle (aus Toluol). F: 294—296°. Unlöslich in wäßr. Alkalien. Beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 180° entstehen Anthrachinon und Alizarin.

Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-methylester $C_{15}H_{10}O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) mit absol. Methylalkohol in der Kälte (HEFFTER, *B.* **28**, 2261).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung von A. G. PERKIN, SEWELL, *Soc.* **123**, 3032.

— Blättchen. F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-äthylester $C_{16}H_{12}O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.). — F: 125°; sonst dem Methylester ähnlich (H., *B.* **28**, 2262).

Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_{14}H_7O_4ClS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit PCl_5 am Rückflußkühler auf 180° (MAC HOUL, *B.* **13**, 692). — Gelbliche Blättchen (aus Toluol). F: 193°; fast unlöslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in Benzol, Toluol und Eisessig (MC HOUL). — Wird von kaltem Wasser nicht angegriffen; liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in Wasser Anthracen-dihydrid-(9.10)-sulfonsäure-(2) neben wenig Anthracensulfonsäure-(2) und Anthrachinon; beim Behandeln mit Natriumamalgam in Alkohol entsteht fast nur Anthrachinon (MC HOUL). Verwendung zum Nachweis primärer Amine: HINSBERG, *B.* **33**, 3527.

Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-amid $C_{14}H_9O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorids (s. o.) mit alkoh. Ammoniak auf 140° (MAC HOUL, *B.* **13**, 692). — Lange gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 261°. Fast unlöslich in Alkohol, Toluol, $CHCl_3$ und CS_2.

Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-n-heptylamid $C_{21}H_{23}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von 1 g n-Heptylamin mit 4 g Anthrachinonsulfonsäure-(2)-chlorid (s. o.) in verd. Natronlauge (HINSBERG, *B.* **33**, 3529). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 160°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Chloroform. Färbt sich beim Erwärmen mit verd. Natronlauge intensiv gelb.

Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-dichloramid, N.N-Dichlor-[anthrachinon-sulfonsäure-(2)-amid] $C_{14}H_7O_4NCl_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$. *B.* Aus Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-amid und HOCl (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 157). — Gelbe Platten (aus Chloroform). F: 177°. Mäßig löslich in Chloroform. — Verhält sich analog dem Benzolsulfonsäuredichloramid.

7-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_7O_5ClS = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) durch Erhitzen mit Natriumchlorat und Salzsäure auf ca. 90° (BAYER & Co., D. R. P. 205913; *C.* **1909** I, 702). — Kaliumsalz. Blättchen. In Wasser schwer löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb.

5.8-Dichlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_6O_5Cl_2S = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Chlor in konz. Schwefelsäure (66° Bé) bei 160° oder in rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) in der Kälte bei Gegenwart von Jod oder Chlorjod (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216071; *Frdl.* **9**, 677; *C.* **1909** II, 2103). — Schwach gelbliche Schuppen (aus 90%iger Essigsäure). — Beim Ersatz der Chloratome durch Hydroxylgruppen entsteht Chinizarin-sulfonsäure-(6) (B. A. S. F., D. R. P. 216071). Bei der Einw. von HCl und $KClO_3$ bei Wasserbadtemperatur wird 1.4.6-Trichlor-anthrachinon gebildet (B. A. S. F., D. R. P. 214714; *Frdl.* **9**, 679; *C.* **1909** II, 1603). Bei der Kondensation mit Ammoniak oder Aminen werden die Halogenatome durch NH_2 bezw. Aminoreste substituiert (B. A. S. F., D. R. P. 206645; *Frdl.* **9**, 720; *C.* **1909** I, 1210).

x-Brom-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_7O_5BrS = C_{14}H_6O_2Br \cdot SO_3H$. *B.* Man behandelt Anthrachinon-sulfonsäure-(2) in rauchender Schwefelsäure von 23% SO_3 bei ca. 30° mit Brom in Gegenwart von Jod (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216071; *Frdl.* **9**, 678; *C.* **1909** II, 2103). — Natriumsalz. Schwach gelbliche, spießige Kryställchen (aus wäßr. Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

5-Nitroso-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_7O_6NS = ON \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw. D. R. P. 145188; *Frdl.* **7**, 189; *C.* **1903** II, 1037; R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69 Anm. 1. — *B.* Durch Einw. von Ferricyankalium auf eine alkal. Lösung von 5-Hydroxylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1939) bis zum Verschwinden der grünen Farbe (WACKER, *B.* **35**, 668). — Durch Traubenzucker und Natronlauge wird die 5-Hydroxylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) regeneriert (W.). — $NaC_{14}H_6O_6NS$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser (W.).

5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2), „α-Nitroanthrachinonsulfonsäure" $C_{14}H_7O_7NS = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *Frdl.* **7**, 189; *C.* **1903** II, 1038; R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69 Anm. 1. — *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit einem Gemisch gleicher Teile rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bis zur erfolgten Lösung, neben 8-Nitro-anthrachinonsulfonsäure-(2), welche im Nitrierungsgemisch gelöst bleibt, während die 5-Nitro-anthrachinonsulfonsäure-(2) sich beim Erkalten ausscheidet (CLAUS, *B.* **15**, 1514). — Kleine gelbliche Blättchen (aus verd. Salpetersäure). F: 255° (Zers.); reichlich löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser (CL.). Die wäßr. Lösung rötet sich auf Zusatz von Alkalien (CL.). Beim Schmelzen mit Kali wird kein Alizarin gebildet (Höchster Farbw., D. R. P. 145188;

Frdl. 7, 189; *C.* **1903** II, 1037). Bei der Behandlung der Lösung des Natriumsalzes mit überschüssigem Natriumamalgam wird 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928) gebildet (CL., *B.* 15, 1519). 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) wird durch Behandlung mit Schwefelsesquioxyd in 1-Oxy-4-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(7) übergeführt (BAYER & Co., D. R. P. 101919; *Frdl.* 5, 298; *C.* **1899** I, 1173; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188). Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Alkalisulfitlösung auf dem Wasserbade Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6) (BAYER & Co., D. R. P. 167169; *Frdl.* 8, 232; *C.* **1906** I, 880). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf etwa 200° das Anhydrid $C_{28}H_{16}O_{13}N_2S_2$ einer Dioxy-amino-anthrachinon-sulfonsäure (Syst. No. 1928) (CL., *B.* 15, 1521; CL., ENGELSING, *B.* 16, 903; LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 902). Beim Austausch der Nitrogruppe gegen OH entsteht 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 351) (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 900). Beim Erhitzen der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Natronlauge und Methylalkohol am Rückflußkühler entsteht 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 351) (Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *Frdl.* 7, 189; *C.* **1903** II, 1037; FROBENIUS, HEPP, *B.* 40, 1050). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phenolkalium auf 150—160° entsteht 1-Phenoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* 8, 245; *C.* **1905** I, 1517). Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin 5-p-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; *Frdl.* 6, 310; *C.* **1900** II, 464). — $NH_4C_{14}H_6O_7NS + \frac{1}{2}H_2O$. Verfilzte Nadeln (aus heißem Wasser) (CL., *B.* 15, 1515). — $NaC_{14}H_6O_7NS + H_2O$. Mattweiße lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Fast unlöslich in Alkohol (CL.); 1 Tl. löst sich in 200 Tln. kaltem oder 32 Tln. siedendem Wasser (FROBENIUS, HEPP, *B.* 40, 1048). $KC_{14}H_6O_7NS$. Kleine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (CL.). — $Ca(C_{14}H_6O_7NS)_2 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (CL.). — $Ba(C_{14}H_6O_7NS)_2$. Nadeln (CL.).

Chlorid $C_{14}H_6O_6NClS = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen der getrockneten Salze der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit PCl_5 über 140° (CLAUS, *B.* 15, 1516). — Gelbliche Nadeln. F: 194°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther; reichlich löslich in heißem Toluol und Eisessig. — Wird von Wasser erst beim Erhitzen unter Druck zerlegt.

8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2), „β-Nitroanthrachinonsulfonsäure" $C_{14}H_7O_7NS = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *Frdl.* 7, 189; *C.* **1903** II, 1038; R. E. SCHMIDT, *B.* 37, 69 Anm. 1. — Bildung und Trennung von der gleichzeitig entstandenen 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) s. bei dieser, S. 339. — Undeutlich krystallinisches Pulver. F: 250° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (CLAUS, *B.* 15, 1516). Die wäßr. Lösung der Säure rötet sich auf Zusatz von Alkalien (CL.). — Liefert beim Schmelzen mit Kali kein Alizarin (CL.). Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht eine Dibrom-amino-anthrachinon-sulfonsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 128845; *Frdl.* 6, 318; *C.* **1902** I, 506). 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) liefert beim Behandeln mit Schwefelsesquioxyd 1-Oxy-4-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1928) (BAYER & Co., D. R. P. 105634; *Frdl.* 5, 298; *C.* **1900** I, 381; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188). Beim Kochen mit wäßr. Alkalisulfitlösungen entsteht Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7) (BAYER & Co., D. R. P. 167169; *Frdl.* 8, 233; *C.* **1906** I, 880). Beim Erhitzen mit Methylalkohol und Natronlauge am Rückflußkühler wird 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (S. 352) gebildet (Höchster Farbw., D. R. P. 145188). 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) liefert beim Erhitzen mit Anilin 8-Anilino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; *Frdl.* 6, 310; *C.* **1900** II, 464). — Die Salze sind in Wasser viel löslicher als jene der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (CL.). — $Ba(C_{14}H_6O_7NS)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Schwach gelbrote Nadeln (CL.). — $Pb(C_{14}H_6O_7NS)_2 + 2H_2O$. Radial gruppierte Nadeln (CL.).

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5), „ϱ-Anthrachinondisulfonsäure" $C_{14}H_8O_8S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt 100 Tle. Anthrachinon, 1 Tl. Quecksilber und 200 Tle. rauchende Schwefelsäure von 40% SO_3 1 Stde. auf 160°; das so entstehende Gemisch, das hauptsächlich aus Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) und -(1.8) besteht, führt man in die Calciumsalze über und krystallisiert alsdann fraktioniert um; zuerst krystallisiert das Salz der 1.8-, darauf dasjenige der 1.5-Disulfonsäure (ILJINSKI, *B.* 36, 4197). Aus 100 g Anthrachinon mit 1 g Quecksilberoxyd und 200 g rauchender Schwefelsäure von 40—50% SO_3 bei höchstens 150—160°, neben Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8); beim Erkalten scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch die 1.5-Säure in Krystallen aus, die 1.8-Säure bleibt in Lösung und kann durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden (R. E. SCHMIDT, *B.* 37, 68; BAYER & Co., D. R. P. 157123; *Frdl.* 8, 230; *C.* **1905** I, 57). Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) beim Kochen mit wäßr. Alkalisulfitlösungen (R. E. SCHMIDT, *B.* 37, 68; BAYER & Co., D. R. P. 164292; *Frdl.* 8, 232; *C.* **1905** II, 1479). Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Kochen mit wäßr. Alkalisulfitlösungen (R. E. SCHM.; BAYER & Co., D. R. P. 167169;

Frdl. **8**, 232; *C.* **1906** I, 880). Aus Anthracen-disulfonsäure-(1.5) (S. 224) beim Kochen mit Salpetersäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* **12**, 1288). — Hellgelbe Nadeln (aus Salzsäure). — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit wäßr. Ammoniak und Zinkstaub auf ca. 70° entsteht das Kaliumsalz der Anthracen-disulfonsäure-(1.5) (LAMPE, *B.* **42**, 1413). Läßt sich durch Behandlung mit Salzsäure und Natriumchlorat je nach den Versuchsbedingungen in 5-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (BAY. & Co., D. R. P. 205913; *Frdl.* **9**, 674; *C.* **1909** I, 702) oder in 1.5-Dichlor-anthrachinon überführen (BAY. & Co., D. R. P. 205195; *Frdl.* **9**, 673; *C.* **1909** I, 414). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Brom und Wasser unter Druck auf 180—190° erhält man analog 5-Brom-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (BAY. & Co., D. R. P. 205913; *Frdl.* **9**, 674; *C.* **1909** I, 702) bezw. 1.5-Dibrom-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 205195; *Frdl.* **9**, 673; *C.* **1909** I, 414). Liefert beim Schmelzen mit Kali zuerst Anthrarufin (Bd. VIII, S. 453), dann Oxyanthrarufin (Bd. VIII, S. 512), Salicylsäure und m-Oxy-benzoesäure (LIE., D.; vgl. auch Höchster Farbw., D. R. P. 195028; *Frdl.* **8**, 1361). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Ätzkalk und Wasser im Autoklaven auf 140—150° entsteht zuerst 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 351) und dann Anthrarufin (R. E. SCHM., *B.* **37**, 69; BAY. & Co., D. R. P. 197607; *Frdl.* **9**, 680; *C.* **1908** I, 1814; vgl. auch BAY. & Co., D. R. P. 170108; *C.* **1906** II, 471). Analog verläuft die Reaktion mit Alkalicarbonaten (BAY. & Co., D. R. P. 197649; *Frdl.* **9**, 679; *C.* **1908** I, 1749). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure von 60° Bé in Gegenwart von Quecksilber auf 180—190° entsteht Anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 160104; *Frdl.* **8**, 236; *C.* **1905** I, 1447). Erhitzt man das Kaliumsalz mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 in Gegenwart von Borsäure unter Druck auf 130—135°, so wird Purpurin-disulfonsäure-(3.8) (S. 363) gebildet (BAY. & Co., D. R. P. 172688; *Frdl.* **8**. 260; *C.* **1906** II, 646). Beim Kochen mit Methylalkohol und Ätznatron entsteht Anthrarufindimethyläther (BAY. & Co., D. R. P. 156762; *Frdl.* **8**, 240; *C.* **1905** I, 313). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phenolkalium auf 180° entsteht Anthrarufin-diphenyläther (BAY. & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 242; *C.* **1905** I, 1517). — $Na_2C_{14}H_6O_8S_2 + 5H_2O$. Ledergelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser (LIE., D.). — Kaliumsalz. Blättchen (R. E. SCHM.; BAY. & Co., D. R. P. 157123).

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6) $C_{14}H_8O_8S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und wäßr. Alkalisulfitlösung auf dem Wasserbade (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69; BAYER & Co., D. R. P. 167169; *Frdl.* **8**, 232; *C.* **1906** I, 880). Neben Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7) durch Sulfurieren von Anthrachinon oder von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) in Gegenwart von grobkörnigem Mercurisulfat bei etwa 160° (WEDEKIND & Co., D. R. P. 202398; *Frdl.* **9**, 671; *C.* **1908** II, 1476). — Beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck entsteht 1.6-Dioxy-anthrachinon (W. & Co.). Beim Verschmelzen mit Natron entsteht Flavopurpurin (BA. & Co.). — Natriumsalz. Nadeln (BA. & Co.).

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7) $C_{14}H_8O_8S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Als Hauptprodukt neben anderen Sulfonsäuren aus Anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch rauchende Schwefelsäure von 40% SO_3 bei 160—180° (WEDEKIND & Co., D. R. P. 170329; *Frdl.* **8**, 233; *C.* **1906** I, 1719). Neben Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6) beim Sulfurieren von Anthrachinon oder von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 in Gegenwart von grobkörnigem Mercurisulfat bei ca. 160° (ILJINSKI, *B.* **36**, 4198; W. & Co., D. R. P. 202398; *Frdl.* **9**, 671; *C.* **1908** II, 1476). Aus 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Kochen mit wäßr. Alkalisulfitlösung (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69; BAYER & Co., D. R. P. 167169; *Frdl.* **8**, 233; *C.* **1906** I, 880). — Gibt beim Schmelzen mit Alkali (B. & Co.) oder beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck (ILJ.; W. & Co., D. R. P. 202398) 1.7-Dioxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 457).

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8), „χ-Anthrachinondisulfonsäure" $C_{14}H_8O_8S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Neben der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) und anderen Produkten beim Sulfurieren von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) in Gegenwart von Quecksilber (ILJINSKI, *B.* **36**, 4197); Trennung von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) s. bei dieser, S. 340. Aus 100 g Anthrachinon mit 1 g Quecksilberoxyd und 200 g rauchender Schwefelsäure von 40—45% SO_3 bei höchstens 150—160°, neben Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 68; BAYER & Co., D. R. P. 157123; *Frdl.* **8**, 230; *C.* **1905** I, 57). Aus 1.8-Dinitro-anthrachinon und wäßr. Alkalisulfitlösung (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 68; BAY. & Co., D. R. P. 164292; *Frdl.* **8**, 231; *C.* **1905** II, 1479). Aus 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Kochen mit wäßr. Sulfitlösung (R. E. SCHM.; BAY. & Co., D. R. P. 167169; *Frdl.* **8**, 232; *C.* **1906** I, 880). Aus Anthracen-disulfonsäure-(1.8) (S. 224) durch Kochen mit Salpetersäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* **12**, 1288). — Nadeln (aus Salzsäure). — Beim

Erhitzen des Kaliumsalzes mit wäßr. Ammoniak und Zinkstaub auf ca. 70° entsteht das Kaliumsalz der Anthracen-disulfonsäure-(1.8) (LAMPE, *B.* **42**, 1414). Läßt sich durch Erwärmen mit Natriumchlorat und Salzsäure bei ca. 90° in 8-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) überführen (BAY. & Co., D. R. P. 205913; *Frdl.* **9**, 674; *C.* **1909** I, 702). Liefert beim Schmelzen mit Kali zuerst Chrysazin (Bd. VIII, S. 458), dann Oxychrysazin (Bd. VIII, S. 518), Salicylsäure und m-Oxy-benzoesäure (LIE., D.; vgl. auch Höchster Farbw., D. R. P. 195028; *Frdl.* **8**, 1361). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Ätzkalk und Wasser im Autoklaven auf 140° bis 150° entsteht zuerst 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(8) (S. 352) und dann Chrysazin (R. E. SCHM.; BAY. & Co., D. R. P. 197607; *Frdl.* **9**, 680; *C.* **1908** I, 1814; vgl. auch BAY. & Co., D. R. P. 170108; *C.* **1906** II, 471). Analog verläuft die Reaktion mit Alkalicarbonaten (BAY. & Co., D. R. P. 197649; *Frdl.* **9**, 679; *C.* **1908** I, 1749). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure von 60° Bé in Gegenwart von Mercurosulfat auf 180—190° entsteht Anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 160104; *Frdl.* **8**, 236; *C.* **1905** I, 1447). Erhitzt man das Kaliumsalz mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 in Gegenwart von Borsäure unter Druck auf 130—135°, so wird Purpurin-disulfonsäure-(3.8) (S. 363) gebildet (BAY. & Co., D. R. P. 172688; *Frdl.* **8**, 260; *C.* **1906** II, 646). Beim Kochen mit Methylalkohol und Ätznatron entsteht Chrysazindimethyläther (BAY. & Co., D. R. P. 156762; *Frdl.* **8**, 240; *C.* **1905** I, 313). — $Na_2C_{14}H_6O_8S_2 + 4H_2O$. Gelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser; krystallisiert unverändert aus konz. Salpetersäure (LIE., D.). — Kaliumsalz. Wasserhaltige Nadeln (R. E. SCHM.).

Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), „α-Anthrachinondisulfonsäure" $C_{14}H_8O_8S_2$ $= HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* und *Darst.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 45% SO_3 auf ca. 160° werden Anthrachinon-sulfonsäure-(2), Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) und Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) gebildet; man versetzt mit Wasser, filtriert heiß von unverändertem Anthrachinon ab, neutralisiert das Filtrat mit Soda und scheidet das Salz der Monosulfonsäure durch passende Konzentration aus; die Salze der Disulfonsäuren werden durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen und können auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit getrennt werden (*Frdl.* **1**, 302; vgl. auch GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* **160**, 130, 137; CARO, *B.* **9**, 681). Beschleunigende Wirkung von Vanadinsalzen bei der Sulfurierung von Anthrachinon: THÜMMLER, D. R. P. 214156; *Frdl.* **9**, 670; *C.* **1909** II, 1396. — Geht beim Schmelzen mit Kali erst in Alizarin-sulfonsäure-(6) (S. 355) (BAYER & Co., D. R. P. 50164; *Frdl.* **2**, 118), dann in Anthraflavinsäure (Bd. VIII, S. 463) und schließlich in Flavopurpurin (Bd. VIII, S. 513) über (CARO, *B.* **9**, 682; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 785). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk unter Druck je nach den Versuchsbedingungen 2-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) oder 2.6-Dioxy-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 106505; *Frdl.* **5**, 276; *C.* **1900** I, 741). Beim Erhitzen mit Natronkali auf 265° entstehen m-Oxy-benzoesäure, p-Oxy-benzoesäure, Protocatechusäure und 2.3-Dioxy-benzoesäure(?) (OFFERMANN, *A.* **280**, 17). Überführung in einen schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Farbstoff durch Erhitzen mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 95484; *Frdl.* **5**, 454; *C.* **1898** I, 815. Beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht Anthracen-disulfonsäure-(2.6) (SCHÜLER, *B.* **15**, 1807; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 21178; *Frdl.* **1**, 538). Verhalten gegen H_2S und andere Reduktionsmittel in alkal. sowie in saurer Lösung: CLAUS, SCHNEIDER, *B.* **16**, 908. Gibt mit wäßr. Ammoniak beim Erhitzen auf 190° zuerst 6-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928), dann 2.6-Diamino-anthrachinon (Syst. No. 1874) (BAYER & Co., D. R. P. 135634; *C.* **1902** II, 1232). Zur Überführung in einen gebeizte Wolle violett färbenden Farbstoff durch Sulfurieren in Gegenwart von Mercurisulfat und weitere Verarbeitung des Reaktionsproduktes vgl. ILJINSKI, *B.* **36**, 4199; WEDEKIND & Co., D. R. P. 202398; *Frdl.* **9**, 671; *C.* **1908** II, 1476.

x-Nitro-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_7O_{10}NS_2 = O_2N \cdot C_{14}H_5O_2(SO_3H)_2$. *B.* Man kocht 1 Tl. des Bleisalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) mit 6—8 Tln. eines Gemisches gleicher Teile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, verdünnt dann mit Wasser und verdunstet die filtrierte Lösung (CLAUS, SCHNEIDER, *B.* **16**, 907). — Gelbe langgestreckte Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 181—182°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroin.

Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7), „β-Anthrachinondisulfonsäure" $C_{14}H_8O_8S_2$ $= HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* aus Anthrachinon und Trennung von der gleichzeitig entstandenen Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) s. o. bei dieser. Über die beschleunigende Wirkung von Vanadinsalzen bei der Sulfurierung des Anthrachinons vgl. THÜMMLER, D. R. P. 214156; *Frdl.* **9**, 670; *C.* **1909** II, 1396. Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) entsteht auch bei der Oxydation der Anthracen-disulfonsäure-(2.7) (S. 225) (Soc. St. Denis, D. R. P. 73961; *Frdl.* **3**, 196). — Geht beim Schmelzen mit Kali erst in Alizarin-sulfonsäure-(7) (S. 356) (BAYER & Co., D. R. P. 50708; *Frdl.* **2**, 120), dann in Isoanthraflavinsäure (Bd. VIII, S. 466) und schließ-

lich in Anthrapurpurin (Bd. VIII, S. 516) über (CARO, *B.* **9**, 682; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 784). Beim Erhitzen mit Natronkali auf 280—290° entstehen Anthrapurpurin, m-Oxybenzoesäure (Bd. X, S. 134) und Protocatechusäure (Bd. X, S. 389) (OFFERMANN, *A.* **280**, 24). Überführung in einen schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Farbstoff durch Erhitzen mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 95484; *Frdl.* **5**, 454; *C.* **1898** I, 815. Beim Erhitzen mit Kalk unter Druck wird 2-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) gebildet (Höchster Farbw., D. R. P. 106505; *Frdl.* **5**, 276; *C.* **1900** I, 741). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak Anthracen-disulfonsäure-(2.7) (S. 225) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 21178; *Frdl.* **1**, 538). Über den Einfluß von Quecksilberverbindungen auf die Sulfurierung von Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) vgl. ILJINSKI, *B.* **36**, 4199. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit konz. wäßr. Ammoniak auf 180° entsteht 7-Amino-anthrachinonsulfonsäure-(2) (BOURCART, *B.* **12**, 1419; *Bl.* [2] **33**, 264; KAUFLER, *A.* **351**, 158).

1.2.3.4-Tetrachlor-anthrachinon-disulfonsäure-(x.x) $C_{14}H_4O_8Cl_4S_2 = C_6Cl_4(CO)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 750) mit rauchender Schwefelsäure (KIRCHER, *A.* **238**, 349). — Krystallisiert schwer. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — Schmelzen mit NaOH gibt Phthalsäure. — $CaC_{14}H_2O_8Cl_4S_2$. Krystallbüschel. Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_{14}H_2O_8Cl_4S_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Anthrachinon-trisulfonsäure-(1.x.x) $C_{14}H_8O_{11}S_3 = C_{14}H_5O_2(SO_3H)_3$. *B.* Neben anderen Sulfonsäuren aus Anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch rauchende Schwefelsäure (WEDEKIND & Co., D. R. P. 170329; *Frdl.* **8**, 233; *C.* **1906** I, 1719). — Beim Erhitzen mit Kalkmilch, Chlorcalcium und Salpeter unter Druck entsteht Dioxyanthrachinonsulfonsäure. — Calciumsalz. Ziegelrotes Pulver (aus heißem Wasser auf Zusatz von etwas Alkohol).

2. *Sulfonsäuren des Phenanthrenchinons* $C_{14}H_8O_2$ (Bd. VII, S. 796).

Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (WERNER, *A.* **321**, 341). — Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge (1:1) Diphenylenketon und Phenanthren-sulfonsäure-(3) (W.). Beim Schmelzen mit KOH entsteht 3-Oxy-phenanthren (W.). Besitzt Farbstoffeigenschaften (W.). — Physiologische Wirkung: BERGELL, PSCHORR, *H.* **38**, 37. — $KC_{14}H_7O_5S$. Orangegelbe Nädelchen (aus Wasser + wenig Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (W.). — $Ba(C_{14}H_7O_5S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Orangefarbige Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser (W.).

CO—CO
SO₃H

Methylester $C_{15}H_{10}O_5S = (O:)_2C_{14}H_7 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenanthren-sulfonsäure-(3)-methylester in Eisessiglösung durch Oxydation mit CrO_3 (WERNER, *A.* **321**, 352). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 235°.

2-Brom-phenanthrenchinon-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_7O_5BrS = (O:)_2C_{14}H_6Br \cdot SO_3H$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 2-Brom-phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 804) mit rauchender Schwefelsäure von 4% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3564). — Hellrotbraune Krystallmasse. Unlöslich in wasserfreien organischen Lösungsmitteln, sehr leicht löslich in Wasser mit hellrotgelber Farbe; die wäßr. Lösung der Alkalisalze und der Erdalkalisalze ist tief dunkelrotbraun (J. SCH., J.). — Färbt in wäßr. Lösung Wolle braun (J. SCH., J.). — Physiologisches Verhalten: Höchster Farbw., *B.* **37**, 3565.

2-Brom-phenanthrenchinon-disulfonsäure-(x.x) $C_{14}H_7O_8BrS_2 = (O:)_2C_{14}H_5Br(SO_3H)_2$. *B.* Aus 2-Brom-phenanthrenchinon und kalter rauchender Schwefelsäure von 35% Anhydridgehalt bei 48-stdg. Stehen (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3565). — Sehr hygroskopisch. Dunkler gefärbt als 2-Brom-phenanthrenchinon-sulfonsäure-(x).

e) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_2$.

1. *Sulfonsäuren des Naphthanthrachinons* $C_{18}H_{10}O_2$ (Bd. VII, S. 826).

Naphthanthrachinon-sulfonsäure-(x) $C_{18}H_{10}O_5S = C_{18}H_9O_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt (HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3634). — Leicht löslich in Wasser. — $KC_{18}H_9O_5S$. Nadeln.

Dichlornaphthanthrachinonsulfonsäure $C_{18}H_8O_5Cl_2S = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 783) mit konz. Schwefelsäure bei 100° (GRAEBE, PETER, *A.* **340**, 265). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure.

2. ***Sulfonsäure des Chrysochinons*** $C_{18}H_{10}O_2$ (Bd. VII, S. 827).

Chrysochinon-disulfonsäure-(x.x) $C_{18}H_{10}O_8S_2 = (O:)_2C_{18}H_8(SO_3H)_2$. *B.* Durch Sulfurieren von Chrysochinon (ADLER, *B.* **12**, 1894; vgl. LIEBERMANN, *A.* **158**, 311). — $BaC_{18}H_8O_8S_2$. Reguläre Oktaeder. Sehr unbeständig (A.).

3. Sulfonsäure einer Tetraoxo-Verbindung.

Sulfonsäure eines Naphthodichinons $C_{10}H_4O_4 = (O:)_4C_{10}H_4$.

Naphthodichinondioximdisulfonsäure bezw. Dinitrosodioxynaphthalindisulfonsäure $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2 = (HO\cdot N:)_2(O:)_2C_{10}H_2(SO_3H)_2$ bezw. $(ON)_2(HO)_2C_{10}H_2(SO_3H)_2$. *B.* Aus 4.5-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (S. 218) durch wäßr. Ätzalkalien, evtl. neben 4-Nitroso-5-nitro-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) (S. 334), fast ausschließlich in konz. Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 113063; *C.* **1900** II, 511). — Beim Einleiten von Kohlensäure in die alkal. Auflösung fällt das in metallglänzenden Nädelchen krystallisierende Trinatriumsalz aus.

4. Sulfonsäuren einer Hexaoxo-Verbindung.

Sulfonsäuren des 1.4.5.8.9.10-Hexaoxo-anthracen-hexahydrids-(1.4.5.8.9.10) $C_{14}H_4O_6$.

1.5.9.10-Tetraoxo-4.8-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_6O_{10}N_2S_2$ (Formel I). *B.* Durch Einw. von Schwefelsesquioxyd (Schwefel in rauchender Schwefelsäure) auf 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (S. 358) bei 50—60° und Vermischen der Schmelze mit 75—95%iger Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 113724; *Frdl.* **6**, 349; *C.* **1900** II, 831). — Blaue Nadeln. — Durch Reduktion entsteht

I. (Strukturformel: NH O O oben; HO_3S links, SO_3H rechts; O O NH unten)   II. (Strukturformel: NH_2, OH oben; HO, HO_3S links; CO, CO; SO_3H, OH rechts; OH, NH_2 unten)

4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 1928) (B. & Co., D. R. P. 113724). Die Lösung in Schwefelsäure gibt beim Erwärmen mit Borsäure Diaminoanthrachrysondisulfonsäure (Formel II) (Syst. No. 1928) (B. & Co., D. R. P. 119756; *C.* **1901** I, 1027). Spaltet bei der Einw. von Wasser Ammoniak ab; die entstandene Verbindung liefert dann bei der Reduktion 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (S. 365) (B. & Co., D. R. P. 113724).

1.8.9.10-Tetraoxo-4.5-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(2.7) $C_{14}H_6O_{10}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) (S. 360) und Schwefelsesquioxyd analog der vorhergehenden Verbindung (BAYER & Co., D. R. P. 113724; *Frdl.* **6**, 349; *C.* **1900** II, 831). — Dunkles Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist mißfarbig (B. & Co., D. R. P. 113724). — Liefert bei der Reduktion 4.5-Diamino-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) (Syst. No. 1928) (B. & Co., D. R. P. 113724). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 66° Bé in Gegenwart von Borsäure auf dem Wasserbade entsteht 1.3.6.8-Tetraoxy-4.5-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) (Syst. No. 1928) (B. & Co., D. R. P. 119756; *Frdl.* **6**, 346; *C.* **1901** I, 1027). Spaltet mit Wasser Ammoniak ab; die entstandene Verbindung liefert dann bei der Reduktion 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) (S. 365) (B. & Co., D. R. P. 113724).

(Strukturformel: O O O oben; HO_3S links, SO_3H rechts; NH O NH unten)

G. Oxy-oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-6}O_2$.

Derivat einer **Sulfonsäure, von der es ungewiß ist, ob sie sich vom o-Chinol** $C_6H_6O_2$ **oder vom p-Chinol** $C_6H_6O_2$ (Bd. VIII, S. 16) **ableitet.**

Verbindung $C_7H_8O_8N_2S$, s. untenstehende Formeln. Als Natriumbariumsalz hiervon kann die S. 79 behandelte Verbindung des Bariumsalzes der 3.5-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natriummethylat aufgefaßt werden.

H, O·CH₃; O_2N–, =NO·OH; SO_3H oder H, O·CH₃; HO·ON=, –SO_3H; NO_2 oder H, O·CH₃; O_2N–, –SO_3H; NO·OH

b) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$.

1. ***Sulfonsäure des 2-Oxy-benzaldehyds*** $C_7H_6O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 31).

2-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(5), Salicylaldehyd-sulfonsäure-(5)[1] $C_7H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2-Oxy-5-sulfo-benzal]-anilin (Syst. No. 1660) durch Kochen mit Ätzbaryt oder Soda (BLAU, *M.* **18**, 130). — Sirup. — Wird durch Silberoxyd zu Salicylsäure-sulfonsäure-(5) oxydiert. — $NaC_7H_5O_5S + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $AgC_7H_5O_5S$. — $Ba(C_7H_5O_5S)_2 + H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $BaC_7H_4O_5S + 3H_2O$.

CHO; OH; HO_3S

2. ***Sulfonsäuren des 3-Oxy-benzaldehyds*** $C_7H_6O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 58).

3-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von diazotierter 3-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1928) in siedende verd. Schwefelsäure (E. ERDMANN, H. ERDMANN, *A.* **294**, 381; D. R. P. 64736; *Frdl.* **3**, 157). — Liefert beim 6-stdg. Erhitzen mit Dimethylanilin und entwässerter Oxalsäure auf 110° die Leukoverbindung $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$ (Syst. No. 1926). — $NaC_7H_5O_5S + 2H_2O$. Prismen. Schwer löslich.

CHO; OH; SO_3H

3-Methoxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_5S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CHO)\cdot SO_3H$. *B.* Aus der 3-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1928) durch Diazotieren und Kochen der sehr wenig löslichen Diazoverbindung mit Methylalkohol (E. E., H. E., *A.* **294**, 381). — $NaC_8H_7O_5S + 4H_2O$. — $KC_8H_7O_5S + H_2O$.

3-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(6) $C_7H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurieren von [3-Oxy-benzal]-anilin (Syst. No. 1604) oder analogen Verbindungen und Spalten der erhaltenen Sulfonsäuren (BAYER & Co., D. R. P. 105006; *Frdl.* **5**, 137). — Läßt sich mit Dimethylanilin, mit Methylbenzylanilinsulfonsäure und ähnlichen Verbindungen zu Leukoverbindungen von Triphenylmethanfarbstoffen kondensieren. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser und 80%igem Alkohol.

CHO; HO_3S; OH

[1]) Bezifferung des Salicylaldehyds in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 31.

c) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1)*** $C_{11}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 143).

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit Natronlauge und Chloroform (GEIGY & Co., D. R. P. 97934; *Frdl.* **5**, 140; *C.* **1898** II, 800). — Verwendung zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: G. & Co., D.R.P. 98072; *Frdl.* **5**, 208; *C.* **1898** II, 838.

CHO, OH, HO_3S

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{11}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) mit Natronlauge und Chloroform (GEIGY & Co., D. R. P. 97934; *Frdl.* **5**, 140; *C.* **1898** II, 800). — Verwendung zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 98072; *Frdl.* **5**, 208; *C.* **1898** II, 838; BAYER & Co., D. R. P. 216305; *C.* **1909** II, 2107.

CHO, HO_3S, OH, SO_3H

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-disulfonsäure-(3.7) $C_{11}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) mit Natronlauge und Chloroform (GEIGY & Co., D. R. P. 98466; *Frdl.* **5**, 142; *C.* **1898** II, 836). — Verwendung zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 100237; *Frdl.* **5**, 209; *C.* **1899** I, 655; BAYER & Co., D. R. P. 216305; *C.* **1909** II, 2107.

CHO, HO_3S, OH, SO_3H

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-disulfonsäure-(4.8) $C_{11}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. Kondensation mit o-Kresotinsäure zur Leukoverbindung eines Säurefarbstoffs der Diphenylnaphthylmethanreihe: BAYER & Co., D. R. P. 216305; *C.* **1909** II, 2107.

HO_3S CHO, OH, SO_3H

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-disulfonsäure-(5.7) $C_{11}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. Kondensation mit o-Kresotinsäure zur Leukoverbindung eines Säurefarbstoffs der Diphenylnaphthylmethanreihe: BAYER & Co., D. R. P. 216305; *C.* **1909** II, 2107.

CHO, HO_3S, OH, SO_3H

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{11}H_8O_{11}S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) mit Natronlauge und Chloroform (GEIGY & Co., D. R. P. 97934; *Frdl.* **5**, 140; *C.* **1898** II, 800). — Natriumsalz. Gelbes Krystallpulver.

HO_3S CHO, OH, HO_3S, SO_3H

2. ***Sulfonsäure des 4-Oxy-naphthaldehyds-(1)*** $C_{11}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 146).

4-Oxy-naphthaldehyd-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{11}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) mit Chloroform und Alkali (GEIGY & Co., D. R. P. 98466; *Frdl.* **5**, 142; *C.* **1898** II, 836). — Bariumsalz. Nädelchen.

CHO, SO_3H, OH

3. ***Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthaldehyds-(2)*** $C_{11}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 148).

1-Oxy-naphthaldehyd-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{11}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit Natronlauge und Chloroform (GEIGY & Co., D. R. P. 97934; *Frdl.* **5**, 140; *C.* **1898** II, 800). — Gelbe Nadeln.

OH, CHO, SO_3H

1-Oxy-naphthaldehyd-(2)-disulfonsäure-(4.7) $C_{11}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) mit Natronlauge und Chloroform (GEIGY & Co., D. R. P. 98466; *Frdl.* **5**, 142; *C.* **1898** II, 836). — Bariumsalz. Nadeln.

OH, HO_3S, CHO, SO_3H

1-Oxy-naphthaldehyd-(2)-disulfonsäure-(4.8) $C_{11}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Sultons der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) (Syst. No. 2906) in Wasser mit Natronlauge und Chloroform (GEIGY & Co., D. R. P. 98466; *Frdl.* **5**, 142; *C.* **1898** II, 836). — Bariumsalz. Grüngelber, sehr schwer löslicher Niederschlag.

HO_3S OH, CHO, SO_3H

2. Sulfonsäure des 2-Acetyl-naphthols-(1) $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 149).

2-Acetyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Acetyl-naphthol-(1) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1948). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbade 4-Nitro-2-acetyl-naphthol-(1). — $Ba(C_{12}H_9O_5S)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Verliert bei 120° $3H_2O$ und zersetzt sich bei 150°.

OH, $CO\cdot CH_3$, SO_3H

d) Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_2$.

2-{[2-Oxy-benzal]-hydrindon-(1)}-sulfonsäure-(x), [2-Salicylal-hydrindon-(1)]-sulfonsäure-(x) $C_{16}H_{12}O_5S = C_{16}H_{11}O_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von 2-[2-Oxy-benzal]-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 199) in Schwefelsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1088). — $KC_{16}H_{11}O_5S$. Nadeln (aus Alkohol).

e) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Sulfonsäure des 4'-Oxy-fuchsons $C_{19}H_{14}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C\langle{CH:CH \atop CH:CH}\rangle CO$ (Bd. VIII, S. 210).

4'-Oxy-fuchson-sulfonsäure-(2'')[1] $C_{19}H_{14}O_5S = O:C_6H_4:C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ ist die desmotrope Form des Phenolsulfureins $C_6H_4\langle{SO_2 \atop C(C_6H_4\cdot OH)_2}\rangle O$, Syst. No. 2725.

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_2$.

1. ***Sulfonsäure des ms-[4-Oxy-phenyl]-desoxybenzoins*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 211).

[ms-(4-Oxy-phenyl)-desoxybenzoin]-sulfonsäure-(x), [4-Desyl-phenol]-sulfonsäure-(x) $C_{20}H_{16}O_5S = C_{20}H_{15}O_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Eingießen des geschmolzenen Gemenges von Benzoin und Phenol in konz. Schwefelsäure (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* **57**, 965). — Liefert bei 3—4-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° ms-[4-Oxy-phenyl]-desoxybenzoin. — $Ca(C_{20}H_{15}O_5S)_2 + 7H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in kochendem Wasser.

2. ***Sulfonsäure des 4''-Oxy-4'-methyl-fuchsons*** $C_{20}H_{16}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):C\langle{CH:CH \atop CH:CH}\rangle CO$.

4''-Oxy-4'-methyl-fuchson-sulfonsäure-(2')[1] $C_{20}H_{16}O_5S = O:C_6H_4:C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$ ist die desmotrope Form des Phenolmethylsulfureins $CH_3\cdot C_6H_3\langle{SO_2 \atop C(C_6H_4\cdot OH)_2}\rangle O$, Syst. No. 2725.

3. Sulfonsäure des 4'-Oxy-3.3'-dimethyl-fuchsons $C_{21}H_{18}O_2$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5):C\langle{CH:C(CH_3) \atop CH=\!=CH}\rangle CO$ (Bd. VIII, S. 214).

---

[1]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

4′-Oxy-3.3′-dimethyl-fuchson-sulfonsäure-(2″)[1] $C_{21}H_{18}O_5S = O:C_6H_3(CH_3):C[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ ist die desmotrope Form des o-Kresolsulfureins $C_6H_4<\begin{smallmatrix}SO_2\\ >O\\ C[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]_2\end{smallmatrix}$, Syst. No. 2725.

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_3$.

3-Oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)-disulfonsäure-(4.6) bezw. 2-Nitroso-resorcin-disulfonsäure-(4.6) $C_6H_5O_9NS_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintröpfeln einer Lösung von 20 g KNO_2 in 50 ccm Wasser in eine Lösung von 100 g des Kaliumsalzes der Resorcin-disulfonsäure-(4.6) (S. 299) und 15 ccm Eisessig in 400 ccm Wasser (ULZER, *M.* **9**, 1127; vgl. H. FISCHER, *M.* **2**, 341). — Läßt sich mit H_2O_2 in alkal. Lösung zu 2-Nitro-resorcin-disulfonsäure-(4.6) oxydieren (U.). — $K_3C_6H_2O_9NS_2$. Violette Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (U.).

b) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_3$.

1. ***Sulfonsäure des 7-Oxy-naphthochinons-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = (O:)_2C_{10}H_5\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 299).

7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2.7-Dioxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1927) mit salpetriger Säure oder mit Bleisuperoxyd (BÖNIGER, *B.* **27**, 3051). — Die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes liefert beim Schütteln mit Anilin 2.7-Dioxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) [bezw. 7-Oxy-4-anilino-naphthochinon-(1.2)] (Syst. No. 1604). — Das Ammoniumsalz krystallisiert in gelbbraunen, das Kaliumsalz in braunen Nadeln.

2. ***Sulfonsäure des 8-Oxy-naphthochinons-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = (O:)_2C_{10}H_5\cdot OH$.

8-Oxy-naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_6O_9S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2-Amino-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Aminochromotropsäure, Syst. No. 1927) mit Salpetersäure (D: 1,48) unter Eiskühlung (HANTOWER, TÄUBER, *B.* **31**, 2158). — Gibt mit o-Toluylendiamin ein Azin $C_{17}H_{12}O_7N_2S_2$ (Syst. No. 3707). — $Na_2C_{10}H_4O_9S_2$. Goldgelbe Prismen (aus 50%iger Essigsäure). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Eisessig. Die gelbe wäßr. Lösung wird von Spuren Soda, Kalk oder Ätzalkalien blaurot, von größeren Mengen ätzender Alkalien wieder gelb gefärbt.

3. ***Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-naphthochinons-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = (O:)_2C_{10}H_5\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 300).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(3) bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_6O_6S$, s. die nebenstehenden Formeln. *B.* Beim Lösen von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) in saurem oder neutralem Kaliumsulfit scheidet sich das Salz $C_{10}H_4(OH)(SO_3K)_2(O\cdot SO_3K) + 2H_2O$ (S. 304) aus; durch Behandeln mit Kalilauge geht dieses Salz in das Kaliumsalz der Oxy-naphthochinonsulfonsäure über (GRAEBE, *A.* **149**, 9). Durch Behandeln von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit rauchender Schwefelsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 99759; *Frdl.* **5**, 174). — Bei der Einw. auf Phenylhydrazinsulfonsäure entsteht ein orange-

[1]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

gelber Farbstoff (A.-G. f. A., D. R. P. 101918; *Frdl.* **5**, 501). Durch Einw. auf 8-Hydrazino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 2082) entsteht ein gelblichroter Farbstoff (A.-G. f. A., D. R. P. 102070; *Frdl.* **5**, 501). — Das Mononatriumsalz bildet glänzende, schwach gelblich gefärbte Blättchen; leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser; auf Zusatz von Natronlauge zur kalten wäßrigen Lösung scheidet sich das Dinatriumsalz in gelben Krystallen aus (A.-G. f. A., D. R. P. 99759; *Frdl.* **5**, 174). — $K_2C_{10}H_4O_6S$. Gelbrote Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in konz. Alkalien, unlöslich in Alkohol; gibt mit $BaCl_2$ einen gelben Niederschlag (GR.).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) bezw. **4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6)** $C_{10}H_6O_6S$, s. die nebenstehenden Formeln. *B.* Durch Behandeln von Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.6) (S. 333) mit konz. Schwefelsäure (A.-G. f. A., D. R. P. 100703; *C.* **1899 I**, 766). Durch Oxydation von Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) (S. 332) mit H_2O_2 in alkal. Lösung (TEICHNER, WEIL, *B.* **38**, 3376). — Braunrote Krystallnadeln. Leicht löslich in Wasser. Die Salze sind in Wasser ebenfalls leicht löslich.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7) oder **4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(7)** $C_{10}H_6O_6S$, s. die nebenstehenden Formeln. *B.* Durch Kochen von Aminonaphthochinonimid-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1928) mit verd. Salzsäure oder Barytwasser (GAESS, *B.* **32**, 235, 237). Durch Kochen des Natriumsalzes der 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1928) mit Soda oder verd. Schwefelsäure (G.). — Gelbe Blättchen oder mikroskopische, sechsseitige und rhombische Täfelchen. Beim Kochen der wäßrigen, alkoholischen oder essigsauren Lösung mit Anilin entsteht das Anilinsalz der 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1928). Durch Einw. von o-Phenylendiamin auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht eine Eurhodolsulfonsäure. — $NaC_{10}H_5O_6S + 3H_2O$. Hellgelbe, ungleich sechsseitige Tafeln, die beim Verwittern schwefelgelb werden. — $Na_2C_{10}H_4O_6S$. Rote Kryställchen aus Wasser, die lufttrocken braunrot sind, beim Erhitzen schmutzig dunkelbraunrot werden. — $Ba(C_{10}H_5O_6S)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. — $BaC_{10}H_4O_6S + 3^1/_2H_2O$. Gelbrote Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6 oder 7) $C_{10}H_5O_6ClS = HO\cdot C_{10}H_3(:O)_2Cl\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) (S. 334) mit Alkalien (CLAUS, VAN DER CLOET, *J. pr.* [2] **37**, 184). — Gelbe, undeutlich krystallinische Masse. Schmilzt bei 211° unter Zersetzung. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt. Die primären Salze sind gelbrot, die sekundären dunkelrubinrot. — $Na_2C_{10}H_3O_6ClS + 2H_2O$. Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $Ag_2C_{10}H_3O_6ClS + H_2O$. Gelatinöser Niederschlag, der sich beim Kochen in ein feuerrotes Krystallpulver umwandelt. Spurenweise löslich in heißem Wasser. — $BaC_{10}H_3O_6ClS + 2H_2O$. Dunkelroter krystallinischer Niederschlag. Löst sich wenig in heißem Wasser und krystallisiert daraus in glänzenden mikroskopischen Nadeln.

3-Chlor-2-phenoxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6 oder 7) $C_{16}H_9O_6ClS = C_6H_5\cdot O\cdot C_{10}H_3(:O)_2Cl\cdot SO_3H$. *B.* Beim Versetzen einer siedenden wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) (S. 334) mit einer heißen wäßrigen, viel überschüssiges Phenol enthaltenden Lösung von Kaliumhydroxyd und Phenol (CLAUS, VAN DER CLOET, *J. pr.* [2] **37**, 186). — Orangegelbe, faserige, anscheinend Krystallphenol enthaltende Masse. Schmilzt bei 121° unter Zersetzung. — $AgC_{16}H_8O_6ClS + C_6H_5\cdot OH$. Dunkelgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). — $Ba(C_{16}H_8O_6ClS)_2 + 2C_6H_5\cdot OH$. Dunkelgelbe mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_{16}H_8O_6ClS)_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2C_6H_5\cdot OH$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

3-Chlor-2-acetoxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6 oder 7) $C_{12}H_7O_7ClS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_3(:O)_2Cl\cdot SO_3H$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Dinatriumsalz der 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6 oder 7) (s. o.) mit 3 Tln. Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (CLAUS, VAN DER CLOET, *J. pr.* [2] **37**, 188). — $NaC_{12}H_6O_7ClS$. Hellgelbe Nädelchen. Sehr beständig gegen Säuren. Wird durch Erwärmen mit Alkalien in Essigsäure und Chloroxynaphthochinonsulfonsäure zerlegt. — $AgC_{12}H_6O_7ClS + 2AgNO_3$. Feuerrote Nädelchen (aus Wasser). — $Ba(C_{12}H_6O_7ClS)_2 + BaCl_2$. Hellroter Niederschlag. Krystallisiert aus heißem Wasser in braunen Nadeln. — $Pb(C_{12}H_6O_7ClS)_2 + 2Pb(C_2H_3O_2)_2$. Pulveriger Niederschlag. Krystallisiert aus heißem Wasser in dunkelroten Nadeln.

3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6 oder 7) $C_{10}H_5O_8NS$ = $HO\cdot C_{10}H_3(:O)_2(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) (S. 334) mit KNO_2 (KEHRMANN, *B.* **21**, 1782). — $K_2C_{10}H_3O_8NS$ (bei 100°). Gelbe haarfeine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{10}H_3O_8NS$ (bei 100°). Gelber krystallinischer Niederschlag.

c) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Sulfonsäure des 2.4-Dioxy-benzophenons $C_{13}H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VIII, S. 312).

2.4-Dioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2') $C_{13}H_{10}O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 7-stdg. Erhitzen von 1 Tl. saurem Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoesäure mit 1,2 Tln. Resorcin auf 178—185° (REMSEN, HAYES, *Am.* **9**, 373; R., LINN, *Am.* **11**, 76; FAHLBERG, BARGE, *B.* **22**, 762; BLACKSHEAR, *Am.* **14**, 455). Man kocht das Ammoniumsalz mit PbO (und Wasser) und zerlegt das unlösliche Bleisalz durch H_2S (BL.). — Krystalle mit 3 H_2O (BL.). Äußerst löslich in Wasser (R., L.), kaum löslich in Äther (BL.). — Zerfällt bei 185° in o-Sulfo-benzoesäure und Resorcinsulfurein $C_{19}H_{12}O_6S$ (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2955) (R., L.; BL.). Beim Kochen mit konz. Salpetersäure entstehen Trinitroresorcin und o-Sulfo-benzoesäure (BL.). — $NH_4C_{13}H_9O_6S$. Blätter mit 2 H_2O (F., BA.; vgl. ORNDORFF, VOSE, *Am. Soc.* **46** [1924], 1900). Löslich in 5—6 Tln. kaltem Wasser (R., H.). Wird von konz. Salzsäure bei 200° in NH_4Cl, Resorcin und o-Sulfo-benzoesäure zerlegt (F., BA.). — $K_3C_{13}H_7O_6S$ (F., BA.). — $AgC_{13}H_9O_6S + 2H_2O$. Krystalle; leicht löslich in heißem Wasser (BL.). — $Ca(C_{13}H_9O_6S)_2 + 4H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (BL.). — $Ba(C_{13}H_9O_6S)_2 + 6H_2O$. Hellgelbe, anscheinend monokline Tafeln; ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (R., L.). — $Pb(C_{13}H_9O_6S)_2 + 7H_2O$. Krystalle, anscheinend rhomboedrisch; mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (BL.).

2. Sulfonsäure des 2'.4'-Dioxy-4-methyl-benzophenons $C_{14}H_{12}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

2'.4'-Dioxy-4-methyl-benzophenon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 40 Minuten langem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. saurem Ammoniumsalz der 2-Sulfo-p-toluylsäure (CO_2H = 1) mit 1 Mol.-Gew. Resorcin auf 185°; man zieht mit Wasser aus, verdunstet den wäßrigen Auszug bis zur Krystallisation und wäscht das ausgeschiedene Ammoniumsalz mit kaltem Alkohol; man setzt es mit PbO um und erhält dann mit H_2S die freie Säure (JONES, *Am.* **17**, 556). — Krystalle mit 4 H_2O. — Zerfällt bei 170° in das Sulfurein $C_{20}H_{14}O_6S + H_2O$ nebenstehender Formel (Syst. No. 2955) und 2-Sulfo-p-toluylsäure. — $AgC_{14}H_{11}O_6S + 2H_2O$. Krystalle. Sehr empfindlich gegen Luft und Wärme. — $Ca(C_{14}H_{11}O_6S)_2 + 6H_2O$. Krystallmasse. — $Ba(C_{14}H_{11}O_6S)_2 + 5H_2O$. Krystalle. — $Zn(C_{14}H_{11}O_6S)_2 + xH_2O$. — $Pb(C_{14}H_{11}O_6S)_2 + 7H_2O$. Gelatinöse Masse. Äußerst löslich in Wasser. — $HO\cdot Pb_2C_{14}H_9O_6S$. Gelbes Krystallpulver. — $Pb(C_{14}H_{11}O_6S)_2 + 2PbC_{14}H_{10}O_6S + 12H_2O$. Krystalle (aus verd. Essigsäure). Verliert bei 105° 11 H_2O.

d) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_3$.

1. ***Sulfonsäuren des 1-Oxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 338).

1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), Erythrooxyanthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Erythrooxyanthrachinon (Bd. VIII, S. 338) mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei 90—100° (BAYER & Co., D. R. P. 127438; *Frdl.* **6**, 371; *C.* **1902** I, 339), oder bei 150° (v. GEORGIEVICS,

C. **1905** I, 1515). — Gibt bei der Bromierung 2.4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) (B. & Co., D. R. P. 127532; *Frdl.* **6**, 368; *C.* **1902** I, 287). Beim Nitrieren wird 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (s. u.) gebildet (B. & Co., D. R. P. 127438). — $NaC_{14}H_7O_6S$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser + Alkohol) (v. G.).

4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_7O_8NS = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)(SO_3H)$. *B.* Aus 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Nitrieren (Bayer & Co., D. R. P. 127438; *Frdl.* **6**, 371; *C.* **1902** I, 339). — Gelbe Nädelchen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb, auf Zusatz von Borsäure gelbbraun; die Lösung in verd. Natronlauge ist rot (B. & Co., D. R. P. 127438). — Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure entsteht Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) (Höchster Farbw., D. R. P. 148792; *Frdl.* **7**, 187; *C.* **1904** I, 557). Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 120° wird 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) gebildet (B. & Co., D. R. P. 127439; *Frdl.* **6**, 369; *C.* **1902** I, 1032). Gibt mit primären aromatischen Aminen wie Anilin, p-Toluidin und α-Naphthylamin 1-Oxy-4-aryl-amino-anthrachinon-sulfonsäuren-(2), die als Farbstoffe dienen (B. & Co., D. R. P. 127438).

1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5), Erythrooxyanthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-sulfonsäure-(1) (S. 335) durch 5—6-stdg. Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 25—30% SO_3 auf 150° (Höchster Farbw., D. R. P. 158413; *Frdl.* **8**, 263; *C.* **1905** I, 704). Durch Erhitzen der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (S. 340) mit Ätzkalk und Wasser im Autoklaven auf 140—150° bis zur beginnenden Anthrarufinbildung (Bayer & Co., D. R. P. 197607; *Frdl.* **9**, 680; *C.* **1908** I, 1814). — Beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck entsteht Anthrarufin (Bd. VIII, S. 453) (H. F.). Färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade gelb (B. & Co.). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. In heißem Wasser mit gelber Farbe löslich. Schwer löslich in überschüssiger Natronlauge; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und wird durch Borsäure nicht verändert (B. & Co.).

OH, CO, CO, HO_3S

1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{15}H_{10}O_6S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von methylalkoholischem Kali auf 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (S. 336) (Bayer & Co., D. R. P. 205881; *Frdl.* **9**, 717; *C.* **1909** I, 881). — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. 10%iger Methylaminlösung auf 120—130° 5-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) neben wenig 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (Syst. No. 1874). — Das Kaliumsalz ist in Wasser mit gelber Farbe löslich.

1-Phenoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{20}H_{12}O_6S = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit Kaliumphenolat auf 160—165° (Bayer & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1905** I, 1517). — Gibt beim Erwärmen mit Methylamin 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (Syst. No. 1874). — Kaliumsalz. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange, beim Erhitzen gelb, in Salpetersäure (49° Bé) gelb.

1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6), Erythrooxyanthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz der 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) wird beim Erhitzen von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (S. 339) mit methylalkoholischer Natronlauge am Rückflußkühler erhalten; es gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (Kp: 126°) in Gegenwart von Eisessig oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé auf 120° das Natriumsalz der 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *Frdl.* **7**, 189; *C.* **1903** II, 1037; Frobenius, Hepp, *B.* **40**, 1048). — Natriumsalz. Gelbe Krystalle (H. F.). Gibt beim Erhitzen mit Ätzkalk unter Druck 1.6-Dioxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 457) (H. F.; Fr., Hepp).

OH, CO, HO_3S, CO

1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{15}H_{10}O_6S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* s. bei 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6). — Natriumsalz. Gelbbräunliches Pulver. Leicht löslich in Wasser mit bräunlichgelber Farbe, die auf Zusatz von verd. Mineralsäuren rein gelb wird (H. F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe (H. F.).

1-Phenoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{20}H_{12}O_6S = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Kaliumphenolat bei 150—160° (Bayer & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1905** I, 1517). — Ammoniumsalz. Blättchen. — Natriumsalz. Lanzettförmige Nadeln. Unlöslich in Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange, beim Erhitzen gelb, die Lösung in Salpetersäure (49° Bé) gelb.

1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7), Erythrooxyanthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{14}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (s. u.) durch Verseifung (Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *Frdl.* **7**, 189; *C.* **1903** II, 1037).

1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{15}H_{10}O_6S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt 10 Tle. des Natriumsalzes der 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (S. 340) mit 50 Tln. 12%iger Natronlauge und 50 Tln. Methylalkohol 4 Stdn. am Rückflußkühler (Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *Frdl.* **7**, 189; *C.* **1903** II, 1037). — Natriumsalz. Gelbbraunes Pulver. Verhält sich wie das Salz der 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6), ist aber leichter löslich.

1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(8), Erythrooxyanthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_{14}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (S. 341) durch Erhitzen mit Ätzkalk und Wasser auf 140—150° (BAYER & Co., D. R. P. 197607; *Frdl.* **9**, 680; *C.* **1908** I, 1814). — Natriumsalz. In kaltem Wasser schwer löslich, in heißem Wasser leicht löslich. Die Lösung in Alkalien ist orangerot; mit überschüssiger Natronlauge fällt das neutrale Natriumsalz aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb.

1-Oxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.4), Erythrooxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.4) $C_{14}H_8O_9S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Erythrooxyanthrachinon (Bd. VIII, S. 338) mit rauchender Schwefelsäure von 25% SO_3 bei 110—120° (BAYER & Co., D. R. P. 141296; *Frdl.* **7**, 195; *C.* **1903** I, 1163). — Die Lösung in Wasser ist gelb; löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die sich auf Zusatz von Borsäure nicht wesentlich ändert; die Lösung in Natronlauge und Sodalösung ist rotstichig gelb (B. & Co., D. R. P. 141296). — Überführung in 4-Arylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäuren-(2) durch Erhitzen mit aromatischen Aminen und deren salzsauren Salzen: B. & Co., D. R. P. 142154; *Frdl.* **7**, 209; *C.* **1903** II, 83. Färbt ungebeizte Wolle gelb, chromgebeizte braungelb (B. & Co., D. R. P. 141296).

2. ***Sulfonsäuren des 2-Oxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 342).

2-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. R. E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 237. — *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 342) mit rauchender Schwefelsäure auf 120° (v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 179), bezw. auf 150° (v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515). — Krystallinisch. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (v. P.). — Gibt beim Erhitzen mit Ätzkali auf 190° Alizarin-sulfonsäure-(3) (S. 355) (v. P.; R. E. SCH.). — Beizfärbevermögen: v. G. — $NaC_{14}H_7O_6S + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (v. G.). — $BaC_{14}H_6O_6S$. Gelbrote Krystalle (v. P.).

2-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* 10 kg des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (S. 342) werden mit 4 kg gebranntem Kalk, der mit 80 l Wasser gelöscht war, 8—10 Stdn. auf 160° unter Druck erhitzt (Höchster Farbw., D. R. P. 106505; *Frdl.* **5**, 275). — Gibt beim Verschmelzen mit Ätzkalk Anthraflavinsäure (Bd. VIII, S. 463). Beim Schmelzen mit NaOH und $KClO_3$ wird Flavopurpurin (Bd. VIII, S. 513) gebildet. — Saures Natriumsalz. Löst sich reichlich in heißem Wasser mit dunkelgelber Farbe und krystallisiert daraus beim Erkalten in Warzen. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Neutrales Natriumsalz. Scheidet sich aus der konz. Lösung des sauren Salzes durch überschüssige Natronlauge als dunkelrote Krystallmasse aus.

2-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{14}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) (S. 342) durch Erhitzen mit Ätzkalk und Wasser unter Druck auf 160° (Höchster Farbw., D. R. P. 106505; *Frdl.* **5**, 275). — Bildet ein in rotgelben Warzen krystallisierendes saures und ein dunkelrotes neutrales Natriumsalz. Liefert beim Verschmelzen mit Ätzkalk Isoanthraflavinsäure (Bd. VIII, S. 466), mit Natronlauge und Kaliumchlorat Anthrapurpurin (Bd. VIII, S. 516).

3. ***Oxyanthrachinonsulfonsäure, von welcher es unbestimmt ist, ob sie sich vom 1 oder 2-Oxy-anthrachinon ableitet.***

x-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(x) (?) $C_{14}H_8O_6S$ (?) = $HO \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot SO_3H$ (?). *B.* Eine Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(?) entsteht, wenn man das aus Anthrachinon durch Sulfurierung in Gegenwart von Quecksilber erhaltene Gemisch von Sulfonsäuren mit Kalkmilch unter Zusatz von $CaCl_2$ und Oxydationsmitteln unter Druck auf ca. 200° erhitzt; daneben entstehen 1.6- und 1.7-Dioxy-anthrachinon, Anthrarufin und Chrysazin (WEDEKIND & Co., D. R. P. 195874; *Frdl.* **9**, 684; *C.* **1908** I, 1226). — Färbt chromierte Wolle violettrot. — Saures Natriumsalz. Orangefarbene Nadeln. — Calciumsalz. Orangefarbene Nadeln. Leichter löslich als das Bariumsalz. — Bariumsalz. Orangefarbene Nadeln. Sehr wenig löslich.

e) Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-26}O_3$.

Sulfonsäure des 9-Oxy-naphthacenchinons $C_{18}H_{10}O_3$ (Bd. VIII, S. 367).

9-Oxy-naphthacenchinon-sulfonsäure-(x) $C_{18}H_{10}O_6S$ = $HO \cdot C_{18}H_8O_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 10 g 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 979) mit 10 g Borsäure und 200 g Schwefelsäuremonohydrat auf 170—190° (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 720). Aus α-Naphthol oder Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) und Phthalsäureanhydrid durch rauchende Schwefelsäure (25% SO_3) bei Gegenwart von Borsäure (D., W., D. R. P. 134985; *Frdl.* **6**, 427; *C.* **1902** II, 1085). Entsteht auch beim Sulfurieren von 9-Oxy-naphthacenchinon (D., W., *B.* **36**, 719). — Orangegelbe Blättchen. Löst sich in Wasser mit gelber Farbe, die durch Alkalien in Blaurot übergeht. Aus der wäßr. Lösung werden durch überschüssige Alkalien die schwer löslichen rotbraunen Alkalisalze gefällt. Die kirschrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure gelbrot mit gelber Fluorescenz. — Beim Verschmelzen mit Alkali entsteht 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 482). Färbt Wolle gelb, auf Chrombeize ziegelrot.

3. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Sulfonsäuren des 2.5-Dioxy-chinons $C_6H_4O_4$ (Bd. VIII, S. 377).

6-Chlor-2.5-dioxy-chinon-sulfonsäure-(3) $C_6H_3O_7ClS$ = $ClC \lt \begin{smallmatrix} C(OH) \cdot CO \\ CO \cdot C(OH) \end{smallmatrix} \gt C \cdot SO_3H$. *B.* Das Trikaliumsalz entsteht bei der Einw. von Luft auf eine Lösung der Trichlorhydrochinonsulfonsäure (S. 300) in Kalilauge (GRAEBE, *A.* **146**, 57). — Bei der Reduktion des Kaliumsalzes mit Zinn und Salzsäure entsteht ein (nicht näher beschriebenes) farbloses Salz [Monokaliumsalz der Chlortetraoxybenzolsulfonsäure (?)], das durch Oxydation wieder in das saure Salz der Chlordioxychinonsulfonsäure übergeht. — $KC_6H_2O_7ClS$ (bei 120°). *B.* Aus einer konz. Lösung des Trikaliumsalzes auf Zusatz von Salzsäure (G.). Gelbe Blättchen (aus heißem Wasser). In salzsäurehaltigem Wasser viel weniger löslich als in reinem. Die wäßr. Lösung des Salzes ist blutrot. Reagiert stark sauer. — $K_3C_6O_7ClS + 2H_2O$. Rote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Löslich in Alkalien.

6-Nitro-2.5-dioxy-chinon-sulfonsäure-(3) $C_6H_3O_9NS$ = $(O:)_2(HO)_2C_6(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 3.6-Dichlor-hydrochinondisulfonsäure-(2.5) (S. 301) mit einer wäßr. Lösung von Kaliumnitrit (NIETZKI, HUMANN, *B.* **38**, 454). — Bei der Reduktion des Kaliumsalzes mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 6-Amino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1927). — $K_3C_6O_9NS$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $KAg_2C_6O_9NS$. Gelbe Krystalle.

2.5 - Dioxy - chinon - disulfonsäure - (3.6), Euthiochronsäure $C_6H_4O_{10}S_2$ = $HO_3S \cdot C \lt \begin{smallmatrix} C(OH) \cdot CO \\ CO \cdot C(OH) \end{smallmatrix} \gt C \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Alkalien auf 3.6-Dichlor-hydrochinondisulfonsäure-(2.5) (S. 301) (bei Luftzutritt) oder auf Thiochronsäure (S. 302) (GRAEBE, *A.* **146**, 40, 45, 46; vgl. HESSE, *A.* **114**, 318; GREIFF, *Z.* **1863**, 346, 374; *J.* **1863**, 391). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (H.). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird

1.2.4.5-Tetraoxy-benzol-disulfonsäure-(3.6) (S. 313) gebildet (GRAEBE). — $Na_4C_6O_{10}S_2 + H_2O$ (bei 130°) (GREIFF), (bei 150°) (GRAEBE). Gelbe Prismen. — $K_3C_6HO_{10}S_2 + H_2O$. Orangerote Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in siedendem Wasser (H.). — $K_4C_6O_{10}S_2 + aq$. Enthält nach GREIFF $2^1/_2$, nach GRAEBE 2 H_2O. Gelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). Enthält bei 170° noch 1 H_2O (GRAEBE). — $Ag_4C_6O_{10}S_2$ (H.; GRAEBE). Amorpher ockergelber Niederschlag. — $Ba_2C_6O_{10}S_2 + 4H_2O$. Ockergelber krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Salzsäure, unlöslich in Wasser (H.). Enthält bei 130° noch 3 H_2O (GREIFF; GRAEBE).

2. Sulfonsäure des 2.3.4-Trioxy-acetophenons $C_8H_8O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$ (Bd. VIII, S. 393).

ω.ω-Dichlor-2.3.4-trioxy-acetophenon-disulfonsäure-(5.6), ω.ω-Dichlor-gallacetophenon-disulfonsäure-(5.6) $C_8H_6O_{10}Cl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Lösen von ω.ω-Dichlor-gallacetophenon (Bd. VIII, S. 394) in konz. Schwefelsäure, Zufügen von wenig Wasser und Abkühlen auf 0° (BRUHNS, *B.* **34**, 96). — $Na_2C_8H_4O_{10}Cl_2S_2$. Gelbe Nadeln. Wenig beständig.

b) Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_4$.

Über **Naphthazarinsulfonsäure** vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf, D. R. P. 106033; *Frdl.* **5**, 321; *C.* **1900** I, 880; Höchster Farbw., D. R. P. 116866; *Frdl.* **6**, 444; *C.* **1901** I, 153.

c) Sulfonsäuren einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_4$.

Sulfonsäuren des 1.4.10-Trioxy-anthrons-(9) $C_{14}H_{10}O_4$ (Bd. VIII, S. 431).

Leukochinizarin-α-sulfonsäure $C_{14}H_{10}O_7S$, s. nebenstehende Formeln, bezw. $(HO)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man nitriert 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 351) und reduziert die entstandene, nicht näher beschriebene, 4-Nitro-1-methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) mit $SnCl_2$ und Salzsäure in der Siedehitze (Höchster Farbw., D. R. P. 148792; *Frdl.* **7**, 188; *C.* **1904** I, 557). Aus dem Natriumsalz der Leuko-1-oxy-4-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1928) durch Erhitzen mit der 30-fachen Menge 10%iger Salzsäure am Rückflußkühler (H. F., D. R. P. 207668; *Frdl.* **9**, 700; *C.* **1909** I, 1287). — Gibt beim Erhitzen mit einer 30%igen wäßr. Äthylaminlösung auf 100—120° 5.8-Bis-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928), mit Methylamin die entsprechende Methylaminoverbindung (H. F., D. R. P. 205096; *Frdl.* **9**, 727; *C.* **1909** I, 483). — Natriumsalz. Gelbe Prismen. Ähnelt dem Salz der Leukochinizarin-β-sulfonsäure (H., F., D. R. P. 148792).

Leukochinizarin-β-sulfonsäure $C_{14}H_{10}O_7S$, s. untenstehende Formeln bezw. $(HO)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man nitriert 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (S. 352) und behandelt die entstandene, nicht näher beschriebene, 4-Nitro-1-methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) in der Siedehitze mit Zinnchlorür und Salzsäure im Überschuß (Höchster Farbw., D. R. P. 148792; *Frdl.* **7**, 187; *C.* **1904** I, 557). — Natriumsalz. Schwach orangefarbene Prismen (aus Wasser). Die Lösung in verd. Natronlauge ist gelb und färbt sich an der Luft blau; aus dieser Lösung wird durch Essigsäure das Natriumsalz der Chinizarinsulfonsäure-(6) (S. 357) ausgeschieden.

d) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$.

1. ***Sulfonsäuren des 1.2-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 439).

1.2-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3), Alizarin-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. R. E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 234. — *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) (S. 352) mit Ätzkali auf etwa 190° (v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 180; R. E. SCH., *J. pr.* [2] **43**, 237). Entsteht neben einer kleinen Menge Alizarin-sulfonsäure-(4) (s. u.) beim Erhitzen von Alizarin (Bd. VIII, S. 439) mit rauchender Schwefelsäure auf 120—140° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* **160**, 144; v. P., *J. pr.* [2] **18**, 173; vgl. auch: Österreichische Alizarinfabriksgesellschaft PRZIBRAM & Co., D. R. P. 3565; *Frdl.* **1**, 310). Man trennt die Säuren durch Alkohol, in dem die Alizarin-sulfonsäure-(3) leichter löslich ist (v. P.). Durch Verkochen von diazotierter 4-Amino-alizarin-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1928) in saurer oder alkal. Lösung, neben Purpurin-sulfonsäure-(3) (S. 362) (SCHULTZ, ERBER, *J. pr.* [2] **74**, 293, 295). — Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (v. P.). — Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Phthalsäure (GR., *B.* **12**, 572). Die Alizarin-sulfonsäure-(3) sowie ihr Natriumsalz (s. u.) liefert beim Erhitzen für sich Alizarin (GR.). Alizarin entsteht auch beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser oder verd. Salzsäure auf 200° sowie mit konz. Schwefelsäure bei 200—220° (GR.). Mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit liefert Alizarin-sulfonsäure-(3) 1-Oxy-2-phenylhydrazino-anthrachinon-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2082) (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 18, 47). — Die Salze $MeC_{14}H_7O_7S$ sind gelb oder orangefarben und geben beim Erhitzen Alizarin (GR.). Die Salze $Me_2C_{14}H_6O_7S$ der Alkalien sind rotviolett, der Erdalkalien rotgelb und geben — das Ammoniumsalz ausgenommen — beim Erhitzen kein Alizarin (GR.). Die Salze $Me_3C_{14}H_5O_7S$ sind violett und am löslichsten; sie verhalten sich wie die vorhergehenden (GR.). — $NaC_{14}H_7O_7S + H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (GR.). Findet unter dem Namen Alizarinrot S Verwendung in der Färberei (vgl. *Schultz, Tab.* No. 780).

1.2-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4), Alizarin-sulfonsäure-(4), Alizarinpurpursulfonsäure $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben Alizarin-sulfonsäure-(3) (s. o.) beim Erhitzen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure auf 120—140°; man trennt die beiden Sulfonsäuren durch Alkohol, in welchem die Alizarin-sulfonsäure-(4) viel schwerer löslich ist (v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 174). Aus 4-Nitro-alizarin und neutralen Alkalisulfiten (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69; BAYER & Co., D. R. P. 167169; *Frdl.* **8**, 232; *C.* **1906** I, 880). — Gelbe Kryställchen (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, schwer in kaltem Wasser und Alkohol; löst sich in Ammoniak mit Purpurfarbe; gibt mit Barytwasser eine blaue Fällung (v. P.). — Liefert bei der Kalischmelze Purpurin (Bd. VIII, S. 509) (v. P.).

1.2-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5), Alizarin-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Alizarin-disulfonsäure-(3.5) (S. 356) durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé (WEDEKIND & Co., D. R. P. 210863; *Frdl.* **9**, 688; *C.* **1909** II, 243) oder mit 70%iger Schwefelsäure auf etwa 180° (BAYER & Co., D. R. P. 172688; *Frdl.* **8**, 260; *C.* **1906** II, 647). — Lange Nadeln (aus verd. Salzsäure). — Sehr wenig löslich in Wasser mit gelber Farbe; die Lösung in verd. Natronlauge ist blau, in Schwefelsäure braunrot (B. & Co., D. R. P. 172688). — Beim Erhitzen mit Ätzalkalien oder Erdalkalien entsteht 1.2.5-Trioxy-anthrachinon (Oxyanthrarufin) (Bd. VIII, S. 512) (B. & Co., D. R. P. 178631; *Frdl.* **8**, 256; *C.* **1907 I**, 775; W. & Co.).

1.2-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6), Alizarin-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht bei der Alkalischmelze der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (α-Anthrachinondisulfonsäure) (S. 342) (BAYER & Co., D. R. P. 50164; *Frdl.* **2**, 118). Beim Erhitzen der Alizarin-disulfonsäure-(3.6) mit Wasser oder verd. Säuren, am besten mit Schwefelsäure von 60° Bé auf 160—200° (B. & Co., D. R. P. 56951; *Frdl.* **3**, 269). — Liefert beim Nitrieren 3-Nitro-alizarin-sulfonsäure-(6) (S. 356) (B. & Co., D. R. P. 50164). Benzoylierung: Höchster Farbw., D. R. P. 74212; *Frdl.* **3**, 263.

3-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6), 3-Nitro-alizarin-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_7O_9NS = (HO)_2C_6H(NO_2)(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrieren von Alizarin-sulfonsäure-(6) (S. 355) mit Salpeterschwefelsäure bei 20—30° (BAYER & Co., D. R. P. 50164; *Frdl.* **2**, 119) oder mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (B. & Co., D. R. P. 50708; *Frdl.* **2**, 121). — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure wird 3-Amino-alizarin-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1928) gebildet (B. & Co., D. R. P. 50164). — Bildet ein in Alkali und Alkohol sehr wenig lösliches Natriumsalz (Höchster Farbw., D. R. P. 74212; *Frdl.* **3**, 264).

4-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6), 4-Nitro-alizarin-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_7O_9NS = (HO)_2C_6H(NO_2)(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man benzoyliert Alizarin-sulfonsäure-(6) (S. 355), behandelt das Produkt mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte und verseift mit verd. Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 74212; *Frdl.* **3**, 263). — Läßt sich reduzieren und dann in einen grünen Chinolinfarbstoff überführen. — Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich in Alkohol und Alkali.

1.2-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7), Alizarin-sulfonsäure-(7) $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) (β-Anthrachinondisulfonsäure) (S. 342) mit Alkali (BAYER & Co., D.R.P. 50708; *Frdl.* **2**, 120). Beim Erhitzen der Alizarin-disulfonsäure-(3.7) (s. u.) mit Wasser oder verd. Säuren, am besten mit Schwefelsäure von 60° Bé auf 160—200° (B. & Co., D. R. P. 56951; *Frdl.* **3**, 269). — Beim Nitrieren entsteht 3-Nitro-alizarin-sulfonsäure-(7) (s. u.) (B. & Co., D. R. P. 50708).

3-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7), 3-Nitro-alizarin-sulfonsäure-(7) $C_{14}H_7O_9NS = (HO)_2C_6H(NO_2)(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Alizarin-sulfonsäure-(7) mit Salpeterschwefelsäure oder besser mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung bei ca. 40° (BAYER & Co., D. R. P. 50708; *Frdl.* **2**, 121). — Läßt sich mit $SnCl_2$ und Salzsäure zu 3-Amino-alizarin-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1928) reduzieren.

1.2-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(8), Alizarin-sulfonsäure-(8) $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Alizarin-disulfonsäure-(3.8) (S. 357) durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé (WEDEKIND & Co., D. R. P. 210863; *Frdl.* **9**, 688; *C.* **1909 II**, 243).

1.2-Dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.5), Alizarin-disulfonsäure-(3.5) $C_{14}H_8O_{10}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Alizarin-disulfonsäure-(3.8) (S. 357) aus Alizarin oder aus Alizarin-sulfonsäure-(3) (S. 355) durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 bei 110° in Gegenwart von Quecksilber (WEDEKIND & Co., D. R. P. 210863; *Frdl.* **9**, 688; *C.* **1909 II**, 243). Neben Chinizarin-sulfonsäure-(5) (S. 357) beim Erhitzen von anthrachinon-α-sulfonsaurem Kalium (S. 335) mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 in Gegenwart von Borsäure auf 130—135° (BAYER & Co., D. R. P. 172688; *Frdl.* **8**, 260; *C.* **1906 II**, 646). — Die Lösung in Wasser ist gelb, in verd. Natronlauge blau, in Schwefelsäure orangegelb, in Borsäure enthaltender Schwefelsäure gelbrot (B. & Co., D. R. P. 172688). — Die Salze sind in Wasser schwerer löslich als die Salze der Alizarin-disulfonsäure-(3.8) (W. & Co.). — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé (W. & Co.) oder mit 70%iger Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 172688) entsteht Alizarin-sulfonsäure-(5) (S. 355). Gibt beim Erhitzen mit Ätzalkalien oder Erdalkalien 1.2.5-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) (S. 363) (B. & Co., D. R. P. 178631; *Frdl.* **8**, 255; *C.* **1907 I**, 775).

1.2-Dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6), Alizarin-disulfonsäure-(3.6) $C_{14}H_8O_{10}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Alizarin-disulfonsäure-(3.7) (s. u.) durch Sulfurieren von Alizarin oder Alizarin-sulfonsäure-(3) (S. 355) mit rauchender Schwefelsäure von 20—40% SO_3 bei 130—170° und Aufkochen des Reaktionsgemisches mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 56952; *Frdl.* **3**, 270). — Beim Erhitzen mit Wasser oder verd. Säuren, am besten mit Schwefelsäure von 60° Bé, entsteht Alizarin-sulfonsäure-(6) (S. 355) (B. & Co., D. R. P. 56951; *Frdl.* **3**, 269).

1.2-Dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7), Alizarin-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_8O_{10}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. o. bei Alizarin-disulfonsäure-(3.6). — Beim Erhitzen mit Wasser oder verd. Säuren, am besten mit

Schwefelsäure von 60° Bé entsteht Alizarin-sulfonsäure-(7) (S. **356**) (BAYER & Co., D. R. P. 56951; *Frdl.* **3**, 269).

1.2-Dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.8), Alizarin-disulfonsäure-(3.8) $C_{14}H_8O_{10}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Alizarin-disulfonsäure-(3.5) (S. 356) aus Alizarin oder aus Alizarin-sulfonsäure-(3) (S. 355) durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 bei 110° in Gegenwart von Quecksilber (WEDEKIND & Co., D. R. P. 210863; *Frdl.* **9**, 688; *C.* **1909** II, 243). — Die Salze sind in Wasser leichter löslich als diejenigen der Alizarin-disulfonsäure-(3.5). — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé entsteht Alizarin-sulfonsäure-(8) (S. 356).

2. ***Sulfonsäure des 1.3-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 448).

1.3-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(x), Purpuroxanthin-sulfonsäure-(x), Xanthopurpurin-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_8O_7S = (HO)_2C_{14}H_5O_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von Xanthopurpurin mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei 130° (v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515). — Beizfärbevermögen: v. G. — $NaC_{14}H_7O_7S + \frac{3}{4}H_2O$. Braune Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

3. ***Sulfonsäuren des 1.4-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 450).

1.4-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5), Chinizarin-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinizarin-disulfonsäure-(5.x) (s. u.) durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé (BAYER & Co., D. R. P. 172688; *Frdl.* **8**, 260; *C.* **1906** II, 646). Entsteht neben Alizarin-disulfonsäure-(3.5) (S. 356) beim Erhitzen von anthrachinon-α-sulfonsaurem Kalium mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 in Gegenwart von Borsäure auf 130—135° (B. & Co.). — Die Lösung in Wasser ist rötlichgelb, in verd. Natronlauge violettblau, in Schwefelsäure rot, auf Zusatz von Borsäure rot mit starker gelber Fluorescenz.

1.4-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6), Chinizarin-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus leukochinizarin-β-sulfonsaurem Natrium (S. 354) in alkal. Lösung durch Oxydation an der Luft (Höchster Farbw., D. R. P. 148792; *Frdl.* **7**, 187; *C.* **1904** I, 557). Durch Erhitzen von Anthrachinon-β-sulfonsäure mit Schwefelsäuremonohydrat bei Gegenwart von Natriumnitrit und Borsäure auf 200—230° (BAYER & Co., D. R. P. 84505; *Frdl.* **4**, 300). Aus Anthrachinon-β-sulfonsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° Bé, Natriumnitrit und Quecksilbersulfat auf 175° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 153129; *Frdl.* **7**, 183; *C.* **1904** II, 751) oder mit Schwefelsäure von 66° Bé in Gegenwart von Borsäure und Quecksilberoxyd auf 190—200° (BAY. & Co., D. R. P. 162035; *Frdl.* **8**, 259; *C.* **1905** II, 864). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser mit rotgelber Farbe (BAY. & Co., D. R. P. 84505). Die Lösung in Natriumcarbonat ist violettrot, in konz. Schwefelsäure blaurot; sie zeigt auf Zusatz von Borsäure gelbe Fluorescenz (B. A. S. F.). — Zur Kondensation mit Aminen in Gegenwart von Borsäure vgl. BAY. & Co., D. R. P. 86539, 95625; *Frdl.* **4**, 313; **5**, 295. — Natriumsalz. Rote Krystalle (H. F., D. R. P. 148792).

1.4-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(x), Chinizarin-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_8O_7S = (HO)_2C_{14}H_5O_2 \cdot SO_3H$ (?). *B.* Wurde bei einer Darstellung von Chinizarin aus Hydrochinon und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure als Nebenprodukt erhalten (LIEBERMANN, *A.* **212**, 12). Konnte durch Sulfurierung von Chinizarin nicht erhalten werden (L.). — $NaC_{14}H_7O_7S$. Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzlösungen und in Alkohol. Die wäßr. Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali tiefblau; mit Barythydrat und Bleiessig erhält man gefärbte Niederschläge. Färbt nicht Beizen.

1.4-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(x), Chinizarin-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_8O_7S = (HO)_2C_{14}H_5O_2 \cdot SO_3H$ (?). *B.* Aus Chinizarin und 3 Tln. rauchender Schwefelsäure mit 20% SO_3 durch 5-stdg. Erhitzen auf 140° (v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515). — Beizfärbevermögen: v. G. — $NaC_{14}H_7O_7S + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, bei langsamer Krystallisation große Platten (aus NaCl-haltigem Wasser).

1.4-Dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(5.x), Chinizarin-disulfonsäure-(5.x) $C_{14}H_8O_{10}S_2 = (HO)_2C_{14}H_4O_2(SO_3H)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(8) (S. 352) durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 in Gegen-

wart von Borsäure und Quecksilberoxyd (BAYER & Co., D. R. P. 172688; *Frdl.* **8**, 260; *C.* **1906** II, 646). — Die Lösung in Wasser ist rötlichgelb, in verd. Natronlauge grünlichblau, in Schwefelsäure rot, auf Zusatz von Borsäure fuchsinrot mit gelber Fluorescenz. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé entsteht Chinizarin-sulfonsäure-(5) (S. 357).

4. ***Sulfonsäuren des 1.5-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 453).

6-Brom-4.8-dinitro-1.5-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 6-Brom-4.8-dinitro-anthrarufin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_5O_{11}N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) in wäßr. Lösung und Brom bei 20—30°; zur Beendigung der Reaktion erwärmt man auf 50—60° (BAYER & Co., D. R. P. 114200; *Frdl.* **6**, 353; *C.* **1900** II, 930). — Orangefarbenes krystallinisches Pulver. Löst sich in Wasser mit gelber, in verd. Natronlauge mit gelbroter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und färbt sich auf Zusatz von Borsäure rot. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Natriumsulfid einen blauen Farbstoff.

NO₂ OH / CO / SO₃H / Br— / CO / OH NO₂

1.5-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(x), Anthrarufin-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_8O_7S = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon (Syst. No. 1874) durch Einw. von rauchender Schwefelsäure von 20—40% SO_3 und Natriumnitrit bei 100—130° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 108459; *Frdl.* **5**, 274). — Unlöslich in Alkohol; löst sich in Wasser mit braungelber, in Natronlauge mit schön roter Farbe. Die rötlichgelbe Lösung in Schwefelsäure wird durch Zusatz von Borsäure karmoisinrot und zeigt rotgelbe Fluorescenz.

1.5-Dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), Anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_8O_{10}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 30 kg Anthrarufin mit 120 kg rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3-Gehalt auf 100—120° bis zur Wasserlöslichkeit (BAYER & Co., D. R. P. 96364; *Frdl.* **5**, 246; *C.* **1898** I, 1255). — Beim Schmelzen mit Kali bei 180—210° entsteht 1.2.5-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 363) (B. & Co., D. R. P. 103686; *Frdl.* **5**, 265; *C.* **1899** II, 640), bei 210—280° wird 1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon (Rufiopin) gebildet (B. & Co., D. R. P. 103988; *Frdl.* **5**, 267; *C.* **1899** II, 922). — Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure wird 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (s. u.) gebildet (B. & Co., D. R. P. 96364). — $Na_2C_{14}H_6O_{10}S_2 + 1^1/_2H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich (v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515). Beizfärbevermögen: v. G. — Das Kaliumsalz krystallisiert in orangeroten Krystallschuppen, welche sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber, in verd. Natronlauge mit johannisbeerroter Farbe lösen (B. & Co., D. R. P. 96364).

OH / CO / SO₃H / HO₃S— / CO / HO

4.8-Dibrom-1.5-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 4.8-Dibrom-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_6O_{10}Br_2S_2 = HO_3S \cdot C_6HBr(OH)(CO)_2C_6HBr(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Man löst 10 kg des sauren Natriumsalzes der Anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (s. o.) in 300 Liter Wasser und versetzt bei gewöhnlicher Temperatur mit 8 kg Brom (BAYER & Co., D. R. P. 197082; *Frdl.* **9**, 689; *C.* **1908** I, 1592). — Gibt mit Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver bei gewöhnlicher Temperatur 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 1928) (B. & Co., D. R. P. 195139; *Frdl.* **9**, 713; *C.* **1908** I, 1229). — Natriumsalz. Gelb, krystallinisch. In Wasser ziemlich schwer löslich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge in Kirschrot übergeht; Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, auf Zusatz von Borsäure intensiv blau und besitzt ein scharfes Spektrum; ungebeizte Wolle wird gelb, chromierte Wolle braunrot angefärbt (B. & Co., D. R. P. 197082).

4.8-Dinitro-1.5-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_6O_{14}N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6H(NO_2)(OH)(CO)_2C_6H(NO_2)(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Nitrieren der Anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (s. o.) mit Salpeterschwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 96364; *Frdl.* **5**, 246; *C.* **1898** I, 1255). — 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° nicht verändert (BA. &. Co., D. R. P. 125579; *Frdl.* **6**, 335; *C.* **1901** II, 1188). Durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° Bé in Gegenwart von Borsäure entsteht schon bei Wasserbadtemperatur 8-Nitro-1.4.5-trioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (S. 364), bei 120—150° 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (S. 365) (BA. & Co., D. R. P. 125579; *Frdl.* **6**, 335; *C.* **1901** II, 1188). Läßt sich sehr leicht sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung zu 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) reduzieren; z. B. mit Zinnchlorür und Salzsäure (BA. & Co., D. R. P. 96364), durch elektrolytische Reduktion in verd. Schwefelsäure bei 80—90° (BA. & Co., D. R. P. 105501; *Frdl.* **5**, 251; *C.* **1900** I, 78), ferner mit Schwefelsesquioxyd (rauchende

Schwefelsäure von 20% SO_3 und Schwefelblumen) bei 50—80° (BA. & Co., D. R. P. 108362; *Frdl.* **5**, 251; *C.* **1900** I, 1181). Zur Bildung von 4.8-Dihydroxylamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 1939) als Zwischenprodukt bei der Reduktion von 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) mit $SnCl_2$ und Salzsäure vgl. BA. & Co., D. R. P. 100137; *Frdl.* **5**, 249; *C.* **1899** I, 655. Bei der Reduktion mit Schwefelsesquioxyd entsteht als Zwischenprodukt 1.5.9.10-Tetraoxo-4.8-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(2.6) (S. 344) (BA. & Co., D. R. P. 113724; *Frdl.* **6**, 349; *C.* **1900** II, 831). Führt man die Reduktion mit Schwefelsesquioxyd in Gegenwart von Borsäure aus, so bildet sich (ohne Entstehung des Zwischenproduktes) der Borsäureester der 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6), der beim Eingießen in Wasser zerfällt (BA. & Co., D. R. P. 115858; *Frdl.* **6**, 351; *C.* **1901** I, 923). 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) gibt mit Alkalisulfiden oder besser mit Alkalihydrosulfiden einen Farbstoff, der ungebeizte Wolle blaugrün färbt (BA. & Co., D. R. P. 172575; *Frdl.* **8**, 331; *C.* **1906** II, 645). Derselbe Farbstoff entsteht auch beim Erwärmen der schwach essigsauren Lösung von 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) mit Natriumthiosulfat; in neutraler Lösung entsteht daneben 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (BA. & Co., D. R. P. 178840; *Frdl.* **8**, 332; *C.* **1907** I, 597). Schwefelwasserstoff erzeugt in neutraler oder saurer Lösung der 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) einen blauroten Farbstoff, der beim Erwärmen mit Alkalisulfiden (BA. & Co., D. R. P. 176955; *Frdl.* **8**, 335; *C.* **1906** II, 1795) oder mit Alkalihydrosulfiden (BA. & Co., D. R. P. 179671; *Frdl.* **8**, 333; *C.* **1907** I, 1368) oder mit Schwefelwasserstoff (BA. & Co., D. R. P. 180016; *Frdl.* **8**, 334; *C.* **1907** I, 1368) den blaugrünen Farbstoff des D. R. P. 172575 liefert. Bei längerer Einw. von Schwefelwasserstoff auf 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) in neutraler oder saurer Lösung entsteht ein violetter Farbstoff, der beim Erwärmen mit Alkalien oder bei längerem Erhitzen mit Wasser (BA. & Co., D. R. P. 176641; *Frdl.* **8**, 336; *C.* **1907** I, 597) oder auch durch Erwärmen mit verd. Säuren (BA. & Co., D. R. P. 179608; *Frdl.* **8**, 337; *C.* **1907** I, 1368) in den blaugrünen Farbstoff des D. R. P. 172575 übergeht. Der bei Einw. von Schwefelnatrium auf 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) entstehende blaugrüne Farbstoff geht durch Reduktion in saurer Lösung in eine Dimercapto-Verbindung über; diese kann mit aromatischen Aminen zu Farbstoff-Zwischenprodukten kondensiert werden (Höchster Farbw., D. R. P. 188605; *Frdl.* **9**, 705; *C.* **1907** II, 1669). Darstellung blauer Farbstoffe durch Erwärmen der 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) mit primären aromatischen Aminen auf dem Wasserbade: BA. & Co., D. R. P. 101805; *Frdl.* **5**, 296; *C.* **1899** I, 1170.

Natriumsalz. Orangegelbe Blättchen. Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung in verd. Natronlauge ist braungelb (B. & Co., D. R. P. 96364).

1.5-Dioxy-anthrachinon-tetrasulfonsäure-(2.4.6.8), Anthrarufin-tetrasulfonsäure-(2.4.6.8) $C_{14}H_8O_{16}S_4 = (HO_3S)_2C_6H(OH)(CO)_2C_6H(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Man erwärmt 20 kg Anthrarufin mit 200 kg rauchender Schwefelsäure von 25% SO_3 auf 120°, bis keine wesentlichen Mengen der Anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) mehr nachweisbar sind (BAYER & Co., D. R. P. 141296; *Frdl.* **7**, 196; *C.* **1903** I, 1163). — Krystalle (aus HCl-haltigem Wasser). Löslich in Soda mit gelber Farbe; die Lösung in Schwefelsäure ist gelb, nach Zusatz von Borsäure rot (B. & Co., D. R. P. 141296). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 150° entsteht ein grünblauer Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 142154; *Frdl.* **7**, 210; *C.* **1903** II, 83). Anthrarufin-tetrasulfonsäure-(2.4.6.8) färbt ungebeizte Wolle gelb, chromgebeizte braungelb (B. & Co., D. R. P. 141296).

5. ***Sulfonsäuren des 1.8-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 458).

7-Brom-4.5-dinitro-1.8-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 7-Brom-4.5-dinitro-chrysazin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_5O_{11}N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) (S. 360) in wäßr. Lösung und Brom (BAYER & Co., D. R. P. 114200; *Frdl.* **6**, 353; *C.* **1900** II, 930). — Liefert bei der Reduktion in saurer oder alkal. Lösung 7-Brom-4.5-diamino-chrysazin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928). — Das saure Kaliumsalz bildet gelbe Krystalle. Es löst sich in Wasser mit gelber, in Soda und Natronlauge mit braungelber und in Ammoniak mit violettroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, auf Zusatz von Borsäure gelbrot.

HO OH; Br, CO, SO_3H; CO; NO_2 NO_2

1.8-Dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7), Chrysazin-disulfonsäure-(2.7) $C_{14}H_8O_{10}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Chrysazin mit rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 auf 100—120° (BAYER & Co., D. R. P. 100136; *Frdl.* **5**, 248; *C.* **1899** I, 655; WÖLBLING, *B.*

HO OH; HO_3S, CO, SO_3H; CO

36, 2941). — Beim Schmelzen mit Kali bei 140—190° entsteht 1.2.8-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (S. 363) (B. & Co., D. R. P. 103686; *Frdl.* **5**, 265; *C.* **1899** II, 640), bei 210° bis 280° 1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 551) (B. & Co., D. R. P. 103988; *Frdl.* **5**, 266; *C.* **1899** II, 922; W.). — Beizfärbevermögen: v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515. — $K_2C_{14}H_6O_{10}S_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). — $BaC_{14}H_6O_{10}S_2$. In kaltem Wasser sehr wenig löslich (W.).

4.5-Dibrom-1.8-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7), 4.5-Dibrom-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) $C_{14}H_6O_{10}Br_2S_2 = HO_3S\cdot C_6HBr(OH)(CO)_2C_6HBr(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus Chrysazin-disulfonsäure-(2.7) und Brom in Gegenwart von Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 197082; *Frdl.* **9**, 690; *C.* **1908** I, 1592). — Gelb. Die Lösung in Wasser ist gelb, in verd. Natronlauge violettrot, in konz. Schwefelsäure gelb, auf Zusatz von Borsäure rot.

4.5-Dinitro-1.8-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7), 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) $C_{14}H_6O_{14}N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H(NO_2)(OH)(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus Chrysazin-disulfonsäure-(2.7) beim Nitrieren (BAYER & Co., D. R. P. 100136; *Frdl.* **5**, 248; *C.* **1899** I, 654). — 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) verhält sich bei der Reduktion völlig analog der 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (BA. & Co., D. R. P. 100136; *Frdl.* **5**, 248; D. R. P. 100137; *Frdl.* **5**, 250; D. R. P. 105501; *Frdl.* **5**, 251; D. R. P. 108362; *Frdl.* **5**, 251; D. R. P. 113724; *Frdl.* **6**, 349; D. R. P. 115858; *Frdl.* **6**, 351; D. R. P. 119228; *Frdl.* **6**, 351; D. R. P. 119229; *Frdl.* **6**, 352). Liefert in wäßr. Lösung mit Brom bei etwa 20—30° 7-Brom-4.5-dinitro-chrysazin-sulfonsäure-(2) (S. 359) (BA. & Co., D. R. P. 114200; *Frdl.* **6**, 353; *C.* **1900** II, 930). Liefert beim Erwärmen mit primären aromatischen Aminen blaue Farbstoffe (BA. & Co., D. R. P. 101805; *Frdl.* **5**, 296; *C.* **1899** I, 1170). — Das Kaliumsalz bildet gelbe Krystalle, ist leicht löslich in Wasser mit gelber, in Ammoniak mit weinroter Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge in Orange umschlägt; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist citronengelb (BA. & Co., D. R. P. 100136).

1.8-Dioxy-anthrachinon-tetrasulfonsäure-(2.4.5.7), Chrysazin-tetrasulfonsäure-(2.4.5.7) $C_{14}H_8O_{16}S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt Chrysazin mit der 10-fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 25% SO_3 1—2 Stunden auf 110—120°, bis sich eine Probe in Natronlauge nicht mehr violettrot, sondern rot löst (BAYER & Co., D. R. P. 141296; *Frdl.* **7**, 196; *C.* **1903** I, 1163). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). Löst sich rot in Alkalien; in konz. Schwefelsäure gelb, auf Zusatz von Borsäure gelbrot; färbt ungebeizte Wolle gelb, chromgebeizte Wolle braungelb (B. & Co., D. R. P. 141296). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit p-Toluidin, salzsaurem p-Toluidin und Wasser entsteht ein grünblauer Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 142154; *Frdl.* 7, 210; *C.* **1903** II, 83).

HO OH
HO_3S — CO — SO_3H
CO
HO_3S SO_3H

6. ***Sulfonsäuren des 2.6-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 463).

2.6-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(1), Anthraflavinsäure-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von m-Oxy-benzoesäure mit wasserfreier H_2SO_4 auf 190° (OFFERMANN, *A.* **280**, 12). — Beim Schmelzen mit Kali entsteht Flavopurpurin (Bd. VIII, S. 513). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 210—250° Anthraflavinsäure, mit Salzsäure und verd. Schwefelsäure bei 250° m-Oxy-benzoesäure neben wenig Anthraflavinsäure.

SO_3H
CO — OH
HO — CO

2.6-Dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7), Anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_8O_{10}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurieren der Anthraflavinsäure mit rauchender Schwefelsäure von 10—20% SO_3 bei 100—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 99874; *Frdl.* **5**, 258; *C.* **1899** I, 464; v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515). — Beizfärbevermögen: v. G. — $Na_2C_{14}H_6O_{10}S_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich (v. G.). — $K_2C_{14}H_6O_{10}S_2$. Hellgelbe Blättchen oder Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und verd. Säuren; löst sich in heißem Wasser und warmer konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe (H. F.).

HO_3S — CO — OH
HO — CO — SO_3H

x.x-Dinitro-2.6-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7), x.x-Dinitro-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_6O_{14}N_2S_2 = (HO)_2C_{14}H_2O_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$. *B.* Man erhitzt 10 Tle. Anthraflavinsäure mit 80—100 Tln. rauchender Schwefelsäure von 10—20% SO_3 auf 100—120° bis zur Wasserlöslichkeit, läßt nach dem Erkalten 2 Mol.-Gew. Salpetersäure unter Kühlung zufließen und erhitzt auf 40—60° (Höchster Farbw., D. R. P. 99874; *Frdl.* **5**, 259; *C.* **1899** I, 464). — Leicht löslich in Wasser mit braungelber Farbe, welche durch

Alkalizusatz in Grüngelb umschlägt; löslich in warmer konz. Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe (H. F., D. R. P. 99874). — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ in saurer Lösung wird x.x-Diamino-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) (Syst. No. 1928) gebildet (H. F., D. R. P. 99611; *Frdl.* 5, 259; *C.* **1899** I, 399). — Zur Verwendung von x.x-Dinitro-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) zur Darstellung von Farbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 857. — $K_2C_{14}H_4O_{14}N_2S_2$. Orangegelbe Nadeln (H. F., D. R. P. 99874). — $K_4C_{14}H_2O_{14}N_2S_2$. Rote Nadeln (H. F., D. R. P. 99874).

7. ***Sulfonsäuren des 2.7-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 466).

2.7-Dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (?), Isoanthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.6) (?) $C_{14}H_8O_{10}S_2 = (HO)_2C_{14}H_4O_2(SO_3H)_2$. *B.* Aus 10 Tln. Isoanthraflavinsäure und 50—100 Tln. rauchender Schwefelsäure von 10—20% SO_3 beim Erhitzen auf 110° bis 120° bis zur Wasserlöslichkeit (Höchster Farbw., D. R. P. 99612; *Frdl.* 5, 260; *C.* **1899** I, 399). — $K_2C_{14}H_6O_{10}S_2$. Hellgelbe flimmernde Blättchen (aus Wasser). Löst sich in konz. Schwefelsäure orangefarbig. Die gelbe wäßr. Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali rot.

x.x-Dinitro-2.7-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (?), x.x-Dinitro-isoanthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.6) (?) $C_{14}H_6O_{14}N_2S_2 = (HO)_2C_{14}H_2O_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Nitrieren der Isoanthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.6) (?) (Höchster Farbw., D. R. P. 99612; *Frdl.* 5, 260; *C.* **1899** I, 400). — Wird in saurer Lösung mit $SnCl_2$ zu x.x-Diamino-isoanthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.6)(?) (Syst. No. 1928) reduziert. Kaliumsalz. Orangefarbene bis braungelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, auch in kaltem, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die wäßr. Lösung wird durch Alkalizusatz gelbrot gefärbt.

8. ***Sulfonsäure eines Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6O_2(OH)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Oxygruppen.***

x.x-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_8O_7S = (HO)_2C_{14}H_5O_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus der Anthrachinon-trisulfonsäure-(1.x.x) (S. 343) durch Erhitzen mit Kalkmilch, Chlorcalcium und Salpeter unter Druck (WEDEKIND & Co., D. R. P. 170329; *Frdl.* **8**, 233; *C.* **1906 I**, 1719). — Färbt chromierte Wolle feurig rotviolett. — $Ba(C_{14}H_7O_7S)_2 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln.

e) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_4$.

1. ***Sulfonsäure des 5.9-Dioxy-naphthacenchinons*** $C_{18}H_{10}O_4 = C_{18}H_8O_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 482).

5.9-Dioxy-naphthacenchinon-sulfonsäure-(10) (?) [1] $C_{18}H_{10}O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[1.5-Dioxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure beim Erhitzen mit Borsäure und H_2SO_4 (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 425). — Rotes krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). Löslich in Alkali und H_2SO_4 mit violettblauer Farbe; löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 431.

OH, CO, CO, HO, SO_3H (?)

2. ***Sulfonsäure des 9.10-Dioxy-naphthacenchinons*** $C_{18}H_{10}O_4 = C_{18}H_8O_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 482).

9.10-Dioxy-naphthacenchinon-sulfonsäure-(2)(?) [1] $C_{18}H_{10}O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 15 g 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. VIII, S. 979) oder 9-Oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 367) mit 15 g Borsäure und 200 g konz. Schwefelsäure (66° Bé) 1 Stde. auf 140°, dann gibt man 220 g 25%ige rauchende Schwefelsäure hinzu und erhitzt 2 Stdn. auf 180° und schließlich noch 4—5 Stdn. auf 250°, bis sich die Substanz in Alkali mit rein violetter Farbe löst (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 724; D. R. P. 138325; *Frdl.* 7, 241). — Rote Blättchen (aus Wasser oder verd. Essigsäure). In wenig heißem Wasser mit rotgelber Farbe löslich; Kalilauge färbt die Lösung violett, bezw. fällt blauviolette Flocken des Kaliumsalzes; die johannisbeerrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure gelbstichig rot und fluoresciert grüngelb; das Spektrum

HO, CO, SO_3H (?), CO, HO

[1]) Bezifferung des Naphthacenchinons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 826.

der Lösung ist ähnlich dem des Dioxynaphthacenchinons, doch erscheinen die Linien etwas nach Rot verschoben. Die Säure färbt Wolle gelbrot, alaungebeizte Wolle leuchtend rot, chromierte Wolle granatbraun. Beim Verschmelzen mit Kali entsteht 9.10.x-Trioxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 530).

4. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_5$.

1. ***Sulfonsäure des 1.2.3-Trioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$ (Bd. VIII, S. 505).

1.2.3-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4), Anthragallol-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_8O_8S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine 10%ige Paste von 4-Brom-anthragallol bei ca. 100° oder beim Erhitzen von feinzerteiltem 4-Brom-anthragallol mit wäßr. schwefliger Säure unter Druck auf ca. 100° (BAYER & Co., D. R. P. 125575; *Frdl.* **6**, 331; *C.* **1901** II, 1139).

OH, CO, OH, OH, CO, SO_3H

2. ***Sulfonsäuren des 1.2.4-Trioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$ (Bd. VIII, S. 509).

1.2.4-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3), Purpurin-sulfonsäure-(3), Purpurin-β-sulfonsäure $C_{14}H_8O_8S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurieren von 10 kg Purpurin mit 20 kg rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 bei 100° (BAYER & Co., D. R. P. 89027; *Frdl.* **4**, 324). Man behandelt 50 Tle. Alizarin mit 200—300 Tln. rauchender Schwefelsäure von 10—20% SO_3 bei 120—150° bis zur Wasserlöslichkeit, verdünnt dann mit etwas Schwefelsäure von 66° Bé und setzt unter Kühlung 1—1,5 Mol.-Gew. HNO_3 in Form von Nitriersäure oder als Nitrat hinzu (Höchster Farbw., D. R. P. 84774; *Frdl.* **4**, 279). Durch Verkochen von diazotierter 4-Amino-alizarin-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1928) (H. F., D. R. P. 97688; *Frdl.* **5**, 274; *C.* **1898** II, 696), neben Alizarin-sulfonsäure-(3) (SCHULTZ, ERBER, *J. pr.* [2] **74**, 293). — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes sublimiert Purpurin (SCHU., ER.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder verd. Mineralsäuren unter Druck wird ebenfalls Purpurin gebildet (H. F., D. R. P. 84774). Läßt sich zu Leukoverbindungen der Chinizarinsulfonsäuren reduzieren (BA. & Co., D. R. P. 89027). Läßt sich mit aromatischen Aminen unterhalb 120° in Farbstoffe überführen, welche noch die Sulfogruppe enthalten (BA. & Co., D. R. P. 137078; *Frdl.* **7**, 196; *C.* **1903** I, 113). Bei der Kondensation mit o-Amino-phenolen entstehen Oxazinderivate (H. F., D. R. P. 156477; *Frdl.* **8**, 322; *C.* **1905** I, 481). — $KC_{14}H_7O_8S$ (SCHULTZ, ERBER, *J. pr.* [2] **74**, 294). Rote Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem mit gelbroter Farbe; löst sich in verd. Alkalien mit roter Farbe (H. F., D. R. P. 84774).

OH, CO, OH, CO, SO_3H, OH

1.2.4-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(8), Purpurin-sulfonsäure-(8), Purpurin-α-sulfonsäure $C_{14}H_8O_8S = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit rauchender Schwefelsäure von 80% SO_3 bei 30—35° und Verseifung des Zwischenproduktes (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 71; BAYER & Co., D. R. P. 155045; *Frdl.* **7**, 185; *C.* **1904** II, 1270). Aus Purpurin-disulfonsäure-(3.8) (S. 363) beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf etwa 180° (BA. & Co., D. R. P. 172688; *Frdl.* **8**, 260; *C.* **1906** II, 646). — Die Lösung in Alkali ist schön rot, in Schwefelsäure gelblichrot, auf Zusatz von Borsäure schön violettrot (BA. & Co., D. R. P. 155045). — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 63° Bé in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Borsäure auf 190° entsteht Purpurin (BA. & Co., D. R. P. 160104; *Frdl.* **8**, 237; *C.* **1905** I, 1447). Färbt tonerdegebeizte Wolle rot, chromgebeizte Wolle bläulichrot (BA. & Co., D. R. P. 155045). Beim Erhitzen mit schwach rauchender Schwefelsäure entsteht Purpurin-disulfonsäure-(3.8) (BA. & Co., D. R. P. 172688).

1.2.4-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6 oder 7), Purpurin-sulfonsäure-(6 oder 7) $C_{14}H_8O_8S = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt Anthrachinon-sulfonsäure-(2) (S. 337) mit Schwefelsäure von 66° Bé, Quecksilbersulfat und Natriumnitrit bei Gegenwart von Arsen-, Phosphor- oder Antimonverbindungen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 153129,

154337; *Frdl.* **7**, 184, 218; *C.* **1904** II, 751, 1080). — Rotbraun. Ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Wasser mit roter Farbe, ist durch Mineralsäuren aus dieser Lösung fällbar; die Lösung in Alkalien ist blutrot, bei Überschuß von Alkalien bläulichrot (B. A. S. F., D. R. P. 153129, 154337). — Die Sulfogruppe wird beim Kochen mit verd. Säuren nicht abgespalten (B. A. S. F., D. R. P. 153129, 154337). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak eine Dioxy-amino-anthrachinon-sulfonsäure (B. A. S. F., D. R. P. 158150; *Frdl.* **8**, 311; *C.* **1905** I, 575). Liefert mit primären aromatischen Aminen wie Anilin, p-Toluidin usw. beim Erhitzen, evtl. unter Zusatz von Wasser, Schwefelsäure oder Borsäure, blaue Farbstoffe (B. A. S. F., D. R. P. 154337).

1.2.4-Trioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.8), Purpurin-disulfonsäure-(3.8) $C_{14}H_8O_{11}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 in Gegenwart von Borsäure und Quecksilber auf 130—135° (BAYER & Co., D. R. P. 172688; *Frdl.* **8**, 261; *C.* **1906** II, 646). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) oder der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) durch Erhitzen mit entwässerter Borsäure und rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 unter Druck auf 130—135° (BA. & Co., D. R. P. 172688). Beim Erhitzen von Purpurin-α-sulfonsäure (S. 362) mit schwach rauchender Schwefelsäure (BA. & Co., D. R. P. 172688). — Bronzeglänzende gelbrote Blättchen oder Prismen (aus verd. Salzsäure). Lösung in Wasser orange, in verd. Natronlauge carminrot, in Schwefelsäure orange, in borsäurehaltiger Schwefelsäure rot mit schwach gelber Fluorescenz; das Spektrum hat zwei Bänder im grünen Teil. — Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf ca. 180° entsteht Purpurin-α-sulfonsäure, bei Zusatz von Quecksilbersalzen Purpurin. Färbt chromgebeizte Wolle bordeauxrot.

[Formel: HO_3S, OH, CO, OH, CO, SO_3H, OH]

3. ***Sulfonsäuren des 1.2.5-Trioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 512).

1.2.5-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3), Oxyanthrarufin-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_8O_8S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Alizarin-disulfonsäure-(3.5) (S. 356) durch Erhitzen mit Ätzalkalien oder Erdalkalien auf 180—220° (BAYER & Co., D. R. P. 178631; *Frdl.* **8**, 255; *C.* **1907** I, 775). — Gelbe Flocken. Die Lösung in Natronlauge ist rotviolett, in Schwefelsäure carminrot, auf Zusatz von Borsäure blauviolett mit stark roter Fluorescenz; das Spektrum zeigt zwei Bänder im orange und grünen Teil. — Bei Abspaltung der Sulfogruppe entsteht 1.2.5-Trioxy-anthrachinon. — Färbt tonerdegebeizte Wolle in roten, chromgebeizte in bordeauxroten Tönen.

[Formel: OH, CO, OH, CO, SO_3H, HO]

1.2.5-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6), Oxyanthrarufin-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_8O_8S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht durch Verschmelzen von Anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (S. 358) mit Ätzkali bei 180—210° (BAYER & Co., D. R. P. 103686; *Frdl.* **5**, 265; *C.* **1899** II, 640). — Färbt tonerdegebeizte Wolle violettrot, chromgebeizte Wolle blau an. — Das saure Kaliumsalz bildet goldgelbe Krystalle.

[Formel: OH, CO, OH, HO_3S, CO, OH]

1.2.5-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(x), Oxyanthrarufin-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_8O_8S = C_{14}H_4O_2(OH)_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Alizarin durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure und folgendes Erhitzen des Produktes mit ganz konz. Schwefelsäure, neben Oxyanthrarufin und Chinalizarin (GRAEBE, *A.* **349**, 206). — Rotgelber Niederschlag. Leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser. In Alkali mit violetter Farbe löslich. Liefert beim Erhitzen für sich oder mit HCl bei 180—200° Oxyanthrarufin. Beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 200° wird Chinalizarin gebildet.

4. ***Sulfonsäure des 1.2.8-Trioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 518).

1.2.8-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7), Oxychrysazin-sulfonsäure-(7) $C_{14}H_8O_8S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schmelzen von Chrysazin-disulfonsäure-(2.7) (S. 359) mit Kali bei 140—190° (BAYER & Co., D. R. P. 103686; *Frdl.* **5**, 265; *C.* **1899** II, 640). — Färbt chromgebeizte Wolle rotviolett, tonerdegebeizte bordeauxrot.

[Formel: HO, OH, HO_3S, CO, OH, CO]

5. ***Sulfonsäure des 1.4.5-Trioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_5$ = $HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 519).

1.4.5-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_8O_8S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4.5-Trioxy-anthrachinon durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 30% SO_3 bei Gegenwart von Borsäure auf 130° bis zur Wasserlöslichkeit (BAYER & Co., D. R. P. 165860; *Frdl.* **8**, 262; *C.* **1906** I, 520). — 1.4.5-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) färbt chromierte Wolle in schönen blauvioletten, tonerdegebeizte in rotvioletten Tönen an (BA. & Co., D. R. P. 165860). Läßt sich mit primären aromatischen Aminen zu grünen Farbstoffen kondensieren, wobei die Sulfogruppe erhalten bleibt (BA. & Co., D. R. P. 165860); z. B. erhält man mit p-Toluidin einen grünen Farbstoff, dessen Natriumsalz in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist und dessen Lösung in konz. Schwefelsäure violettblau ist (BA. & Co., D. R. P. 166433; *Frdl.* **8**, 328; *C.* **1906** I, 1125). — Das saure Natriumsalz bildet orangerote Krystalle. Die Lösung in Wasser ist orange und wird durch Soda violett, durch Natronlauge violettblau; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot und wird durch Borsäure etwas röter und klarer mit roter Fluorescenz (BA. & Co., D. R. P. 165860).

8-Nitro-1.4.5-trioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_7O_{13}NS_2$ = $HO_3S \cdot C_6H(NO_2)(OH)(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (S. 358) mit Schwefelsäure von 66° Bé und Borsäure auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 125579; *Frdl.* **6**, 335; *C.* **1901** II, 1188). — Die Lösung in Wasser ist blutrot, in Ammoniak blau, in Natronlauge grün, in konz. Schwefelsäure braunrot, auf Zusatz von Borsäure violettblau mit roter Fluorescenz.

5. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_6$.

1. ***Sulfonsäure des 1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_6$ = $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 549).

1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3), Alizarinbordeauxsulfonsäure, Chinalizarin-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_8O_9S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Alizarinbordeaux (Bd. VIII, S. 549) durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 30% SO_3 in Gegenwart von Borsäure auf 130° bis zur Wasserlöslichkeit (BAYER & Co., D. R. P. 165860; *Frdl.* **8**, 262; *C.* **1906** I, 520). — Färbt chromierte Wolle in schönen blauvioletten, tonerdegebeizte in rotvioletten Tönen an (BA. & Co., D. R. P. 165860). Läßt sich mit primären aromatischen Aminen z. B. p-Toluidin zu grünen Farbstoffen kondensieren, wobei die Sulfogruppe erhalten bleibt (BA. & Co., D. R. P. 165860, 166433; *Frdl.* **8**, 328; *C.* **1906** I, 1125). — Das Natriumsalz bildet orangerote Krystalle. Die Lösung in Wasser ist orange, wird durch Soda violett, durch Natronlauge blau gefärbt; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaurot; durch Borsäure wird die Schwefelsäure intensiv blau (BA. & Co., D. R. P. 165860).

2. ***Sulfonsäure des 1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_6$ = $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 551).

1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), Anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_8O_{12}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von Anthrachryson (Bd. VIII, S. 551) mit der 3—4-fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 10—20% SO_3 auf 100°, bis sich das Reaktionsprodukt in Wasser völlig löst (Höchster Farbw., D. R. P. 70803; *Frdl.* **3**, 242). — Liefert mit Chlor in heißer wäßr. Lösung 4.8-Dichlor-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (s. u.) (H. F., D. R. P. 99078; *Frdl.* **5**, 305; *C.* **1898** II, 1152). Beim Nitrieren entsteht 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (S. 365) (H. F., D. R. P. 70806; *Frdl.* **3**, 243). Färbt ungebeizte Wolle rein gelb, chromgebeizte rotbraun und tonerdegebeizte orange an (H. F., D. R. P. 70803). — $Na_2C_{14}H_6O_{12}S_2$. Goldgelbe, grün schillernde Prismen (aus Essigsäure) (H. F., D. R. P. 70803).

4.8-Dichlor-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 4.8-Dichlor-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_6O_{12}Cl_2S_2 = HO_3S\cdot C_6Cl(OH)_2(CO)_2C_6Cl(OH)_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus Anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (S. 364) und Chlor in heißer wäßr. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 99078; *Frdl.* **5**, 305; *C.* **1898** II, 1152).

4.8-Dinitro-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_6O_{16}N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6(NO_2)(OH)_2(CO)_2C_6(NO_2)(OH)_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrieren von Anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (s. o.) oder direkt aus Anthrachryson durch aufeinanderfolgendes Sulfurieren und Nitrieren (Höchster Farbw., D. R. P. 70806; *Frdl.* **3**, 243). — Grüngelbes krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und Chloroform; zersetzt sich ziemlich heftig oberhalb 230°; ist in Alkalien mit roter Farbe löslich (H. F., D. R. P. 70806). — 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) färbt sowohl ungebeizte Wolle in saurem Bade als auch vorgebeizte braun an (H. F., D. R. P. 70806). — Beim längeren Erhitzen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure wird 4.8-Dinitro-anthrachryson (Bd. VIII, S. 553) gebildet (H. F., D. R. P. 71964; *Frdl.* **3**, 244). Erhitzt man 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) mit konz. Schwefelsäure und Borsäure, so entsteht zuerst 5-Nitro-1.2.4.6.8-pentaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) (S. 366), bei höherer Temperatur 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 569) (Bayer & Co., D. R. P. 125579; *Frdl.* **6**, 335; *C.* **1901** II, 1188). Bei der Reduktion mit Natriumsulfid oder anderen Reduktionsmitteln in alkal. Lösung wird ein grüner Beizenfarbstoff (Säurealizaringrün) gebildet (H. F., D. R. P. 73684, 77720; *Frdl.* **3**, 246; **4**, 338; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 796). Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure entsteht ein chromgebeizte Wolle blau färbender Farbstoff (4.8-Diamino-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 1928) (H. F., D. R. P. 73684; vgl. auch H. F., D.R.P. 75490; *Frdl.* **4**, 337). Bei der Reduktion der 4.8-Dinitro-anthachryson-disulfonsäure-(2.6) in Schwefelsäure von 66° Bé mit Zinkstaub bei 50—80° wird 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) gebildet (H. F., D. R. P. 94397; *Frdl.* **4**, 339). Reduziert man 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) in neutraler bezw. schwach saurer Lösung mit Eisenfeile, Ferrosalzen oder Phenylhydrazin, so erhält man einen Farbstoff, der Wolle rot, chromgebeizte Wolle bordeauxrot färbt (H. F., D. R. P. 94399; *Frdl.* **4**, 339). Kondensiert sich mit p-Toluidin zu einem blauen Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 89090; *Frdl.* **4**, 315). — $Na_2C_{14}H_4O_{16}N_2S_2 + H_2O$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser) (H. F., D. R. P. 70806).

3. ***Sulfonsäuren des 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 553).

1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_8O_{12}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (S. 358) mit Schwefelsäure von 66° Bé in Gegenwart von Borsäure auf 120—150° (Bayer & Co., D. R. P. 125579; *Frdl.* **6**, 335; *C.* **1901** II, 1188). Aus 1.5.9.10-Tetraoxo-4.8-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9 10)-disulfonsäure-(2.6) (S. 344) durch Behandlung mit Wasser und nachfolgende Reduktion (Bayer & Co., D. R. P. 113724; *Frdl.* **6**, 349; *C.* **1900** II, 831). — Krystallisiert. Die Lösung in Wasser ist blaurot, in Ammoniak und Natronlauge grünblau, in konz. Schwefelsäure violett (Ba. & Co., D. R. P. 125579). — Färbt ungebeizte Wolle blaurot, tonerdegebeizte violett, chromgebeizte blau (Ba. & Co., D. R. P. 125579).

1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) $C_{14}H_8O_{12}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.8.9.10-Tetraoxo-4.5-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(2.7) (S. 344) durch Behandeln mit Wasser und nachfolgende Reduktion (Bayer & Co., D.R.P. 113724; *Frdl.* **6**, 349; *C.* **1900** II, 831).

4. ***Sulfonsäuren von Tetraoxy-anthrachinonen*** $C_{14}H_8O_6 = C_{14}H_4O_2(OH)_4$ ***mit nicht vollkommen bekannter Stellung der Oxy-Gruppen.***

2.6.x.x-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_8O_{12}S_2 = HO_3S\cdot C_6H(OH)_2(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation von x.x-Diamino-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) (Syst. No. 1928) mit Superoxyden, Ferrisalzen, Persulfaten usw. (Höchster Farbw., D. R. P. 104244; *Frdl.* **5**, 268). — Liefert beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Salpetersäure 1.2.4.5.6- oder 1.2.4.6.8-Pentaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) (S. 366) (H. F., D. R. P. 111919; *Frdl.* **5**, 270). — Ist Säure- und Beizenfarbstoff; die in saurem Bade hergestellte Färbung gibt bei Nachbehandlung mit Alaun blaurote, mit Fluorchrom rein violette, walk- und lichtechte Farbtöne; die sauren Alkalisalze bilden gelbbraune krystallinische Niederschläge und werden durch Alkali in die roten neutralen Salze umgewandelt (H. F., D. R. P. 104244).

2.7.x.x - Tetraoxy - anthrachinon - disulfonsäure - (3.6) (?) $C_{14}H_8O_{12}S_2 = HO_3S \cdot C_6H(OH)_2(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus x.x-Diamino-isoanthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.6) (?) (Syst. No. 1928) mit Superoxyden, Ferrisalzen, Persulfaten usw. (Höchster Farbw., D. R. P. 104244; *Frdl.* 5, 269). — Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Salpetersäure entsteht 1.2.4.5.7- oder 1.2.4.7.8-Pentaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (?) (s. u.) (H. F., D. R. P. 111919; *Frdl.* 5, 270). — Färbt ähnlich wie die 2.6.x.x-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) (S. 365), aber etwas rotstichiger; das saure Kaliumsalz bildet braune Nädelchen (H. F., D. R. P. 104244).

6. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_7$.

1. ***Sulfonsäure des 1.2.4.6.8-Pentaoxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_7 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H(OH)_3$ (vgl. Bd. VIII, S. 563).

5-Nitro-1.2.4.6.8-pentaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_7O_{15}NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht beim Erhitzen von 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (S. 365) mit konz. Schwefelsäure und Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125579; *Frdl.* 6, 335; *C.* **1901** II, 1188). — Die Lösung in Wasser ist orange, in Natronlauge und Ammoniak blaurot, in konz. Schwefelsäure gelbrot, auf Zusatz von Borsäure carminrot mit gelblicher Fluorescenz.

HO OH / HO_3S CO OH / HO CO SO_3H / O_2N OH

2. ***Sulfonsäuren von Pentaoxy-anthrachinonen*** $C_{14}H_8O_7 = C_{14}H_3O_2(OH)_5$ ***mit nicht vollkommen bekannter Stellung der Oxy-Gruppen.***

1.2.4.5.6- oder 1.2.4.6.8-Pentaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_8O_{13}S_2 = HO_3S \cdot C_6H(OH)_2(CO)_2C_6(OH)_3 \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von 2.6.x.x-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) (S. 365) mit Braunstein und Schwefelsäure von 66° Bé unter Kühlung, oder auch mit Salpetersäure (Höchster Farbw., D. R. P. 111919; *Frdl.* 5, 270). — Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem mit roter Farbe, die mit NH_3 oder Soda intensiver rot, mit Alkalien rotviolett wird; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und zeigt rote Fluorescenz (H. F., D. R. P. 111919). — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein, Bleisuperoxyd usw. in konz. Schwefelsäure 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) (s. u.) (H. F., Patentanmeldung F. 10878 [1898]; *Frdl.* 5, 271). — Färbt Wolle in saurem Bade rot, mit Fluorchrom nachbehandelt blau (H. F., D. R. P. 111919).

1.2.4.5.7- oder 1.2.4.7.8-Pentaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (?) $C_{14}H_8O_{13}S_2 = HO_3S \cdot C_6H(OH)_2(CO)_2C_6(OH)_3 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation der 2.7.x.x-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (?) (s. o.) mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Salpetersäure (Höchster Farbw., D. R. P. 111919; *Frdl.* 5, 270). — Leicht löslich in heißem Wasser mit roter Farbe, die auf Alkalizusatz in Violett umschlägt; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot mit roter Fluorescenz (H. F., D. R. P. 111919). — Wird durch Oxydationsmittel wie Braunstein, Bleisuperoxyd usw. in konz. Schwefelsäure in 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (vgl. S. 367) übergeführt (H. F., Patentanmeldung F. 10878 [1898]; *Frdl.* 5, 271). Färbt ähnlich wie die vorhergehende Pentaoxy-anthrachinon-disulfonsäure, aber rotstichiger (H. F., D. R. P. 111919).

7. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_8$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_8$.

1. ***Sulfonsäure des 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_8 = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H(OH)_3$ (Bd. VIII, S. 569).

1.2.4.5.6.8 - Hexaoxy - anthrachinon - disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_8O_{14}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (S. 365) in Schwefelsäure von 66° Bé mit Zinkstaub bei 50—80° (Höchster Farbw., D. R. P. 94397; *Frdl.* 4, 339). Aus 4.8-Di-

HO OH / HO_3S CO OH / HO CO SO_3H / HO OH

amino-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 1927) beim Erhitzen mit Alkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 75490; *Frdl.* **4**, 337; Stohmann, *C.* **1903** II, 1130) oder durch anhaltendes Kochen mit Säuren oder Wasser (H. F., D. R. P. 104367; *Frdl.* **5**, 271). Beim Behandeln von 4.8-Diamino-anthrachryson-disulfonsäure-(3.7) mit Oxydationsmitteln wie Braunstein, Chromaten, Persulfaten, Ferrisalzen usw. (H. F., D. R. P. 104244; *Frdl.* **5**, 268; vgl. auch H. F., D. R. P. 107238; *Frdl.* **5**, 269). Durch Oxydation von 1.2.4.5.6- oder 1.2.4.6.8-Pentaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) (S. 366) mit Braunstein, Bleisuperoxyd usw. in konz. Schwefelsäure (H. F., Patentanmeldung F. 10878 [1898]; *Frdl.* **5**, 271). Aus 2.6-Dioxy-4.8.9.10-tetraoxo-1.5-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(3.7) (s. u.) durch Eingießen ihrer Lösung in konz. Schwefelsäure in Wasser (unter Abspaltung von Ammoniak und Selbstreduktion) (Bayer & Co., D. R. P. 105567; *Frdl.* **5**, 277; *C.* **1900** I, 320). — Spaltet beim Kochen mit Reduktionsmitteln in saurer wäßr. Lösung, z. B. mit Zinkstaub die Sulfogruppen ab unter Bildung von 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Ba. & Co., D. R. P. 103898; *Frdl.* **5**, 267). — 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) findet Anwendung als blauer Farbstoff Säurealizarinblau (H. F., D. R. P. 75490, 104244; *Schultz, Tab.* No. 790).

2. ***Sulfonsäure des 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_8$ = $(HO)_3C_6H(CO)_2C_6H(OH)_3$ (Bd. VIII, S. 571).

1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) $C_{14}H_8O_{14}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.7-Dioxy-4.5.9.10-tetraoxo-1.8-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(3.6) (s. u.) durch Erwärmen mit verd. Säuren und darauffolgende Einw. von schwefliger Säure (Bayer & Co., D. R. P. 105567; *Frdl.* **5**, 279; *C.* **1900** I, 320). Eine mit der nach vorhergehendem Verfahren dargestellten wohl identische Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure entsteht durch Oxydation von 1.2.4.5.7- oder 1.2.4.7.8-Pentaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (?) (S. 366) mit Braunstein oder Bleisuperoxyd in konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., Patentanmeldung F. 10878 [1898]; *Frdl.* **5**, 271).

HO OH / HO· ·CO· ·OH / HO_3S· ·CO· ·SO_3H / HO OH

b) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_8$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_4O_8$.

1. ***Sulfonsäure des 2.6-Dioxy-1.4.5.8.9.10-hexaoxo-anthracen-hexahydrids-(1.4.5.8.9.10)*** $C_{14}H_4O_8$.

2.6-Dioxy-4.8.9.10-tetraoxo-1.5-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_6O_{12}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 10—50% SO_3 und Schwefel, eventuell unter Zusatz von Borsäure, auf 120—130° bis zur Wasserlöslichkeit und Ausfällen durch Eingießen in stark gekühlte Kaliumchlorid- oder Natriumchloridlösung (Bayer & Co., D. R. P. 105567; *Frdl.* **5**, 279; *C.* **1900** I, 320). — Die Lösung in Wasser ist violettblau und wird durch Natronlauge grünblau; löst sich in konz. Schwefelsäure grünstichig blau (Ba. & Co., D. R. P. 105567). — Die konz. schwefelsaure Lösung gibt beim Eingießen in schweflige Säure enthaltendes Wasser oder in Natriumdisulfitlösung 1.3.5.7-Tetraoxy-4.8-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 1928) (Bayer & Co., D. R. P. 105567). Die konz. schwefelsaure Lösung gibt beim Eingießen in Wasser (unter Abspaltung von Ammoniak und Selbstreduktion) 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) (S. 366) (Bayer & Co., D. R. P. 105567).

O NH / HO_3S· ·CO· ·OH / HO· ·CO· ·SO_3H / NH O

2. ***Sulfonsäure des 2.7-Dioxy-1.4.5.8.9.10-hexaoxo-anthracen-hexahydrids-(1.4.5.8.9.10)*** $C_{14}H_4O_8$.

2.7-Dioxy-4.5.9.10-tetraoxo-1.8-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(3.6) $C_{14}H_6O_{12}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.8-Dinitro-anthrachinon durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 10—50% SO_3 und Schwefel, eventuell unter Zusatz von Borsäure, auf 120—130° bis zur Wasserlöslichkeit und Eingießen der abgekühlten Schmelze in eine auf —10° gekühlte 20%ige NaCl- oder KCl-Lösung (Bayer & Co., D. R. P. 105567; *Frdl.* **5**, 279; *C.* **1900** I, 320). — Löst sich mit violetter Farbe

NH NH / HO· ·CO· ·OH / HO_3S· ·CO· ·SO_3H / O O

in konz. Schwefelsäure. — Liefert bei der Reduktion 1.3.6.8-Tetraoxy-4.5-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) (Syst. No. 1928). Beim Erwärmen mit verd. Säuren und folgender Behandlung mit schwefliger Säure wird 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (S. **367**) gebildet.

H. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

a) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Sulfonsäure der 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3) $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 59).

1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2), Sulfocamphylsäure $C_9H_{14}O_5S = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH \\ | & & \\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3)(SO_3H) & & \end{matrix}\!\!>\! C\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* **83**, 835. — *B.* Durch ca. 1-stdg. Erwärmen einer Lösung von Isolauronolsäure (Bd. IX, S. 56) in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BLANC, *C. r.* **124**, 1361; *A. ch.* [7] **18**, 218; PERKIN, *Soc.* **73**, 835). Durch Erwärmen von Camphersäure (Bd. IX, S. 745) (PE., *Chem. N.* **65**, 165; *Soc.* **73**, 798, 820; KOENIGS, HOERLIN, *B.* **26**, 812) oder von Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) (WALTER, *A. ch.* [2] **74**, 39; [3] **9**, 179; KACHLER, *A.* **169**, 179) mit konz. Schwefelsäure. — *Darst.* Man erwärmt 20 g Camphersäure 4—5 Stunden lang mit 40 ccm reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade, gießt in das 3—4-fache Vol. Wasser, kocht kurze Zeit und filtriert nach dem Erkalten; das Filtrat schüttelt man 6mal mit Äther aus und konzentriert die wäßr. Lösung; die auskrystallisierte Säure wird aus Essigester umkrystallisiert (KOENIGS, HOERLIN, *B.* **26**, 812). Zur Darst. in größerem Maßstab erhitzt man 500 g Camphersäure mit 1250 g H_2SO_4 6—7 Stdn. auf dem Wasserbad, versetzt das abgekühlte Gemisch mit dem gleichen Vol. Wasser, trennt die beim Stehen abgeschiedene rohe Sulfocamphylsäure von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen, löst in 5—6 Gewichtsteilen siedendem Wasser und filtriert nach 24-stdg. Stehen in der Kälte von abgeschiedener Camphersäure; aus dem Filtrat entfernt man die noch vorhandene Camphersäure durch ca. 8maliges Ausäthern, dampft zu kleinem Volumen ein und läßt krystallisieren (PE., *Soc.* **73**, 820). — Prismen (aus Wasser) mit $3H_2O$; $2H_2O$ entweichen bei 100°, das 3. bei 106—108° (KOE., MEYER, *B.* **27**, 3466; BL., *A. ch.* [7] **18**, 219; vgl. PE., *Soc.* **73**, 821). Triklin (v. ZEPHAROVICH, *J.* **1877**, 642; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 754). Schmilzt bei 165° (BL., *A. ch.* [7] **18**, 219) unter Zersetzung (W., *A. ch.* [3] **9**, 186). Äußerst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in CS_2 (W., *A. ch.* [3] **9**, 186), ziemlich schwer löslich in Essigester und in verd. Schwefelsäure (BL., *A. ch.* [7] **18**, 218). — Liefert beim Erhitzen für sich auf 210—220° oder mit überhitztem Wasserdampf auf 170—190° Isolauronolsäure (KOE., HOE., *B.* **26**, 813). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,25) entstehen [Sulfoisopropyl]-bernsteinsäure (Bd. IV, S. 26) (KACHLER, *A.* **169**, 181), etwas Dimethylmalonsäure und Oxalsäure (KOE., HOE., *B.* **26**, 2045). Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung unterhalb 2° ergibt als Hauptprodukt Dicampherylsäure (Bd. X, S. 908) (PE., *Soc.* **75**, 179). Addiert kein Brom (BL., *Bl.* [3] **19**, 355). Erhitzt man Sulfocamphylsäure mit konz. wäßr. Natronlauge in einer Nickelschale bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf ca. 210°, so erhält man ein Gemisch von α-Camphylsäure, β-Camphylsäure (Bd. IX, S. 83) und geringen Mengen α-Dicamphylsäure (Bd. IX, S. 912) und α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (PERKIN, *Soc.* **83**, 847); durch Verschmelzen mit einem Gemisch von 3 Tln. Natriumhydroxyd und 1,7 Tln. Wasser bei 240° in einem gußeisernen Gefäß entsteht Isolauronolsäure (PE., *Soc.* **73**, 829). Durch Erhitzen mit 25%iger wäßr. Phosphorsäure und Baryt auf 170—180° im geschlossenen Rohr (KOE., MEYER, *B.* **27**, 3469) oder durch Destillation des Ammoniumsalzes mit NH_4Cl (DAMSKY, *B.* **20**, 2959) erhält man Isolaurolen (Bd. V, S. 74). — $(NH_4)_2C_9H_{12}O_5S + 2H_2O$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol (W., *A. ch.* [3] **9**, 191). — $NaC_9H_{13}O_5S + 5H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (PE., *Soc.* **73**, 822). — $KC_9H_{13}O_5S + H_2O$ (?). Tafeln (aus Wasser); leicht löslich in Wasser (PE., *Soc.* **73**, 822). — $K_2C_9H_{12}O_5S$. Nädelchen; sehr leicht löslich in Wasser (PE., *Soc.* **73**, 822; vgl. W., *A. ch.* [2] **74**, 48; [3] **9**, 187). — $AgC_9H_{13}O_5S + 2H_2O$. Krystalle (KOE., HOE., *B.* **26**, 813); schwer löslich in Wasser (BL., *A. ch.* [7] **18**, 219). — $Ag_2C_9H_{12}O_5S + H_2O$. Krusten (KOE., HOE., *B.* **26**, 813). — $BaC_9H_{12}O_5S + H_2O$ (?). Amorph, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in

Alkohol; schmeckt unangenehm süßlich salzig (W., *A. ch.* [3] **9**, 191; vgl. Bl., *A. ch.* [7] **18**, 220). — $Pb(C_9H_{13}O_5S)_2+6H_2O$. Tafeln, die bei 110° $4H_2O$ abgeben (Koe., Hoe., *B.* **26**, 813; vgl. Ka., *A.* **169**, 180). Rhombisch bipyramidal (v. Zepharovich, *Z. Kr.* **1**, 221; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 754). Schwer löslich in Wasser (Bl., *A. ch.* [7] **18**, 220). — $PbC_9H_{12}O_5S+H_2O$. Amorph; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W., *A. ch.* [3] **9**, 195).

Monomethylester $C_{10}H_{16}O_5S = C_9H_{13}O_5S(CH_3)$. *B.* Entsteht neben dem Dimethylester beim Erwärmen des neutralen Silbersalzes mit überschüssigem Methyljodid und Benzol; man trennt die beiden Ester durch kalte Sodalösung (Koenigs, Meyer, *B.* **27**, 3467). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 140°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, löslich in Äther.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_5S = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_5H_3(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei dem Monomethylester. Krystalle (aus Äther mit Ligroin). F: 72° (Koenigs, Meyer, *B.* **27**, 3467).

Monochlorid $C_9H_{13}O_4ClS = ClO_2S \cdot C_5H_3(CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung des Kaliumsalzes mit PCl_5 bei niedriger Temperatur (Perkin, *Soc.* **73**, 823). — Farblose Krusten (aus Äther). F: 168° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und warmem Eisessig, schwer in Benzol und Petroläther. — Beim Erhitzen entsteht unter Abspaltung von SO_2 2-Chlor-1.1.2-trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3) (Bd. IX, S. 59).

Monobromid $C_9H_{13}O_4BrS = BrO_2S \cdot C_5H_3(CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz und PBr_5 (Perkin, *Soc.* **73**, 826). — F: 147—150° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in kaltem Benzol. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes rasch in SO_2 und 2-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3) (Bd. IX, S. 59).

2. Sulfonsäure der 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(3) $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 69).

1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(3)-sulfonsäure-(5 oder 1[1]), **Sulfocampholencarbonsäure** $C_{10}H_{16}O_5S = \begin{matrix} HO_3S \cdot HC —— CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot C(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $\begin{matrix} H_2C —— CH_2 \\ HO_3S \cdot CH_2 \cdot (CH_3)C \cdot C(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf α-Brom-campher (Bd. VII, S. 120) in Chloroform neben α-Brom-campher-π-sulfonsäure (S. 319) (Harvey, Lapworth, *Soc.* **83**, 1107). — Starke Säure, löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung. Reagiert mit Brom unter Bildung von Bromdihydrocampholensulton-carbonsäure (Syst. No. 2847). — $NH_4C_{10}H_{15}O_5S$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. $[\alpha]_D$: —6,9° (0,4141 g in 25 ccm Wasser). — $KC_{10}H_{15}O_5S$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $CaC_{10}H_{14}O_5S$. Nadeln; leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heißem Wasser. — $BaC_{10}H_{14}O_5S$. Prismen; leicht löslich in Wasser.

b) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

Monosulfonsäuren der Benzoesäure.

Benzoesäure-o-sulfonsäure und ihre Derivate.

Benzoesäure-sulfonsäure-(2), Benzoesäure-o-sulfonsäure, o-Sulfo-benzoesäure $C_7H_6O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von o-Toluolsulfonsäure in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat (Brackett, Hayes, *Am.* **9**, 403; Holleman, *R.* **24**, 207; vgl. auch Fahlberg, Lists Erben, D. R. P. 35717; *Frdl.* **1**, 593). Bei der Oxydation von o-Toluolsulfamid (S. 86) mit Kaliumpermanganat unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 oder Zusatz von Salzsäure (Fa., List, *B.* **21**, 244). Durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entsteht Benzoesäuresulfinid (Saccharin) (Syst. No. 4277) (Fa., List, *B.* **21**, 244; vgl. Fa., Remsen, *B.* **12**, 469; *Am.* **1**, 428; Fa., Lists Erben, D. R. P. 35211; *Frdl.* **1**, 592), welches durch Erhitzen mit Salzsäure (Fa., Barge, *B.* **22**, 755; Re., Linn, *Am.* **11**, 73; Re., Dohme, *Am.* **11**, 332; vgl. Fa., Re., *B.* **12**, 469; *Am.* **1**, 436; Brackett, Hayes, *Am.* **9**, 405) oder Natronlauge (Fa., List) in o-Sulfo-benzoesäure übergeführt wird. Bei der Oxydation des Sultons $C_6H_4 \!<\! \begin{matrix} CH_2 \\ SO_2 \end{matrix} \!>\! O$ (Syst. No. 2672) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (List, Stein, *B.* **31**, 1668). Neben p-Sulfo-benzoesäure und anderen Verbindungen durch Kochen von m-nitro-benzolsulfonsaurem Kalium (S. 68) mit einer wäßr. Lösung von KCN und Eindampfen des Produkts mit konz. Salzsäure (Holleman, *R.* **24**, 200).

In geringer Menge neben m- und p-Sulfo-benzoesäure bei 45-stdg. Erhitzen von Benzoesäure mit konz. Schwefelsäure und $HgSO_4$ auf 135° (DIMROTH, v. SCHMAEDEL, *B.* **40**, 2413). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure von 18% Anhydridgehalt auf die Anhydro-[o-hydroxymercuri-benzoesäure] (s. bei o-Hydroxymercuri-benzoesäure, Syst. No. 2354) (DI., v. SCHM.). o-Sulfo-benzoesäure entsteht ferner beim Kochen von diazotierter o-Amino-benzoesäure mit alkoh. schwefliger Säure (WIESINGER, *B.* **12**, 1349). Bei der Oxydation von Thiosalicylsäure (Bd. X, S. 125) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1669). Bei der Oxydation von Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. X, S. 129) mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat (Höchster Farbw., D. R. P. 69073; *Frdl.* **3**, 903).

Darst. Man kocht 50 g Saccharin mit 500 ccm Wasser + 150 ccm konz. Salzsäure 3—4 Stunden, führt das aus der eingeengten Lösung auskrystallisierte saure Ammoniumsalz der o-Sulfo-benzoesäure durch Kochen in wäßr. Lösung mit $Ba(OH)_2$ in das Bariumsalz über, entfernt den Barytüberschuß mit CO_2 und versetzt die Lösung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure (KRANNICH, *B.* **33**, 3485).

Krystallisiert aus Wasser in Nadeln, die 3 H_2O enthalten (FAHLBERG, BARGE, *B.* **22**, 756; KRANNICH, *B.* **33**, 3485; TAVERNE, *R.* **25**, 52). Verliert das Krystallwasser vollständig beim Erhitzen auf 105° (KR.; TA.). Zur Krystallgestalt vgl. REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 332; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 545. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 68—69° (RE., DO.), 69° (KR.), 70° (TA.), die wasserfreie bei 134° (KR.), 141° (TA.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (FA., BA.; TA.).

Beim Erhitzen der o-Sulfo-benzoesäure über 125° entsteht das Anhydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2742) (TAVERNE, *R.* **25**, 53). Dieses entsteht ferner bei Einw. von Acetylchlorid auf die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur (FAHLBERG, BARGE, *B.* **22**, 757), beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes mit Thionylchlorid (COBB, *Am.* **35**, 502), beim Erhitzen der wasserfreien Säure mit P_2O_5 auf 130° (REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 334), beim Erhitzen äquimolekularer Mengen des trocknen neutralen o-sulfo-benzoesauren Kaliums mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 180° (FA., BA.) oder des trocknen sauren Kaliumsalzes mit PCl_5 in Gegenwart von etwas $POCl_3$ (SOHON, *Am.* **20**, 258). Über Einw. von Thionylchlorid auf das neutrale Kaliumsalz vgl. COBB, *Am.* **35**, 499. Beim Verreiben des sauren o-sulfo-benzoesauren Kaliums mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 erhält man 30—40% o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 79° (S. 373) und 60—70% o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 40° (S. 375) (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1649; vgl. FAHLBERG, LISTS Erben, D. R. P. 35717; *Frdl.* **1**, 593; RE., DO., *Am.* **11**, 340; RE., SAUNDERS, *Am.* **17**, 309, 347; RE., MC KEE, *Am.* **18**, 794; HOLMES, *Am.* **25**, 203). Das Dichlorid vom Schmelzpunkt 40° entsteht auch in ca. 50% Ausbeute beim Erhitzen des neutralen o-sulfo-benzoesauren Kaliums mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 130° (LIST, ST.). Durch 2-stdg. Erhitzen der wasserfreien Säure mit etwas über 3 Mol.-Gew. PCl_5 auf 165—170° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Wasser wird o-Chlor-benzoesäure erhalten (TAVERNE, *R.* **25**, 60). Bei der Nitrierung der o-Sulfo-benzoesäure mit absol. Salpetersäure entsteht als Hauptprodukt 5-Nitro-2-sulfo-benzoesäure (TA.). Beim Erhitzen von o-Sulfo-benzoesäure mit KOH und Wasser auf 220—240° wird Salicylsäure gebildet (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2511). — o-Sulfo-benzoesäure gibt mit Alkoholen in Gegenwart von Chlorwasserstoff o-Sulfo-benzoesäurealkylester $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot$Alk. (RE., DO.; vgl. auch BAYER & Co., D. R. P. 96125; *Frdl.* **4**, 1265; FA., D. R. P. 103298; *Frdl.* **5**, 872; *C.* **1899** II, 928). Beim Erhitzen von 10 bis 15 Tln. des sauren Ammoniumsalzes der o-Sulfo-benzoesäure mit 12 Tln. Resorcin auf 175—185° entsteht das Ammoniumsalz der 2.4-Dioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2') (S. 350) (RE., LINN, *Am.* **11**, 75; FA., BA., *B.* **22**, 762; BLACKSHEAR, *Am.* **14**, 456; vgl. RE., HAYES, *Am.* **9**, 373). Über Produkte, die beim Erhitzen von o-Sulfo-benzoesäure mit 2—6 Mol.-Gew. Resorcin erhalten wurden, vgl. WHITE, *Am.* **17**, 550, 552, 555; FA., BA. Kondensation mit Orcin: GILPIN, *Am.* **16**, 528. Beim Erhitzen des sauren o-sulfo-benzoesauren Kaliums mit Rhodanammonium auf 180—200° wird o-Sulfo-benzamid gebildet (BAYER & Co., D. R. P. 84666; *Frdl.* **4**, 1264; WILSON, *Am.* **30**, 364). Beim Erhitzen der Säure mit 1 Mol.-Gew. Acetonitril auf 165—170° entsteht die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)}{SO_2}>O$ (?) (Syst. No. 2742) (MATHEWS, *Am. Soc.* **20**, 660).

$NH_4C_7H_5O_5S$ (REMSEN, LINN, *Am.* **11**, 74; FAHLBERG, BARGE, *B.* **22**, 755). Tafeln (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (SACHS, *Z. Kr.* **34**, 160; ZIRNGIEBL, *Z. Kr.* **36**, 131). F: 240° (Zers.) (FA., RE., *B.* **12**, 473), 250—260° (MATHEWS, *Am. Soc.* **20**, 661). — $(NH_4)_2C_7H_4O_5S$. Tafeln. Rhombisch (RE., DOHME, *Am.* **11**, 337). — $Na_2C_7H_4O_5S$. Nadeln (RE., BIRD, *Am.* **30**, 271). — $KC_7H_5O_5S$. Tafeln. Rhombisch bipyramidal (Z., *Z. Kr.* **36**, 132; vgl. RE., FA., *Am.* **1**, 434). — $K_2C_7H_4O_5S + 2H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln (RE., DO.). — $CsC_7H_5O_5S$. Tafeln. Rhombisch bipyramidal (Z., *Z. Kr.* **36**, 133). — $CuC_7H_4O_5S + 3^1/_2H_2O$. Dunkelblaue hygroskopische Nadeln (RE., DO.). — $Ag_2C_7H_4O_5S$. Kurze Prismen (RE., DO.). — $Ag(NH_4)C_7H_4O_5S$. Monokline Prismen (RE., DO.). — $Ca(C_7H_5O_5S)_2 + 6H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich

in Wasser (RE., Do.). — $CaC_7H_4O_5S + 5H_2O$. Kurze Prismen (RE., Do.). — $Ba(C_7H_5O_5S)_2 + 2^1/_2H_2O$. *B.* Beim Versetzen des neutralen Bariumsalzes mit Salzsäure (RE., FA., *Am.* **1**, 436). Nadeln. In Wasser viel leichter löslich als das entsprechende Salz der p-Sulfo-benzoesäure. — $Ba(C_7H_5O_5S)_2 + 4^1/_2H_2O$. *B.* Beim Kochen des neutralen Bariumsalzes mit konz. Salzsäure (RE., Do.). Nadeln. — $BaC_7H_4O_5S + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen des sauren Ammoniumsalzes mit $BaCO_3$ (RE., Do.; vgl. auch WIESINGER, *B.* **12**, 1349). Prismen. Rhombisch bipyramidal (RE., Do.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 549). — Salz des Methylamins $CH_5N + C_7H_6O_5S$. *B.* Aus N-Methyl-saccharin (Syst. No. 4277) durch 12—14-stdg. Kochen mit verd. Salzsäure (REMSEN, CLARK, *Am.* **30**, 279). Nadeln. — Salz des Äthylamins $C_2H_7N + C_7H_6O_5S$. *B.* Aus N-Äthyl-saccharin (Syst. No. 4277) durch 2-tägiges Erhitzen mit verd. Salzsäure (RE., CL.). Nadeln (aus Wasser).

Benzoesäure-o-sulfonsäure-endoanhydrid, o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid $C_7H_4O_4S$ (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 2742.

$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O$

Benzoesäuremethylester-o-sulfonsäure, o-Sulfo-benzoesäuremethylester $C_8H_8O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der o-Sulfo-benzoesäure (REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 342). Beim Kochen des o-Sulfo-benzoesäure-dichlorids vom Schmelzpunkt 79° (S. 373) (REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 342; R., BIRD, *Am.* **30**, 271) oder des o-Sulfo-benzoesäure-dichlorids vom Schmelzpunkt 40° (S. 375) (R., B.) mit Methylalkohol. Beim Eintragen des Dichlorids vom Schmelzpunkt 40° in methylalkoholische Natriummethylatlösung (R., B.). Durch Lösen des o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrids (Syst. No. 2742) in Methylalkohol (SOHON, *Am.* **20**, 261). — Hygroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R., D.). — $NaC_8H_7O_5S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser), die nach einigen Stunden in Würfel und unregelmäßige Krystalle zerfallen (R., B.). — $KC_8H_7O_5S$ (SOHON). — $AgC_8H_7O_5S$. Tafeln (aus Methylalkohol) (So.; vgl. R., D.). — $Ba(C_8H_7O_5S)_2 + H_2O$ (R., B.). — $Ba(C_8H_7O_5S)_2 + 3^1/_2H_2O$ (R., D.).

Benzoesäureäthylester-o-sulfonsäure, o-Sulfo-benzoesäureäthylester $C_9H_{10}O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem neutralen Kaliumsalz der o-Sulfo-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Äthylhalogenid (BAYER & Co., D. R. P. 96125; *Frdl.* **4**, 1265). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der o-Sulfo-benzoesäure (REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 342) oder in die alkoh. Suspension des sauren o-sulfo-benzoesauren Kaliums (BAYER & Co.; FAHLBERG, D. R. P. 103298; *Frdl.* **5**, 872). Beim Erwärmen des o-Sulfo-benzoesäure-dichlorids vom Schmelzpunkt 79° (S. 373) (R., D., *Am.* **11**, 341, 342; LIST, STEIN, *B.* **31**, 1660) oder des o-Sulfo-benzoesäure-dichlorids vom Schmelzpunkt 40° (S. 375) (L., ST.) mit Äthylalkohol. Bei der Einw. von alkoh. Natron auf eines der beiden Dichloride (L., ST.) oder von alkoh. Natriumäthylat auf das Dichlorid vom Schmelzpunkt 79° (R., BIRD, *Am.* **30**, 269). Durch Lösen des o-Sulfobenzoesäure-endoanhydrids in Äthylalkohol (SOHON, *Am.* **20**, 261). — Undeutlich krystallinisch. — Das Natriumsalz geht bei der Einw. von PCl_5 in das Esterchlorid $ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ über, welches mit NH_3 o-Sulfamid-benzoesäureäthylester (S. 378) liefert (L., ST.; vgl. auch BAYER & Co.; FAHLBERG). — $NaC_9H_9O_5S + 2H_2O$ (aus Wasser). Wird aus Alkohol durch Äther in wasserfreien Nädelchen vom Schmelzpunkt 206—207° ausgeschieden; sehr leicht löslich in Wasser (L., ST.). — $KC_9H_9O_5S$. Platten. Sehr leicht löslich (So.). — $AgC_9H_9O_5S$. Zerfließliche Nadeln (So.). — $Ba(C_9H_9O_5S)_2 + 4H_2O$. Nadeln (R., D.).

Benzamid-o-sulfonsäure, o-Sulfo-benzamid $C_7H_7O_4NS = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von 5 Tln. des sauren o-sulfo-benzoesauren Kaliums mit 3 Tln. Rhodanammonium auf 180—200° (BAYER & Co., D. R. P. 84666; *Frdl.* **4**, 1265; WILSON, *Am.* **30**, 364). Beim Kochen von benzoylharnstoff-o-sulfonsaurem Ammonium (S. 372) mit verd. Kalilauge (HOLMES, *Am.* **25**, 206). Beim Kochen von o-cyan-benzolsulfonsaurem Ammonium mit überschüssiger verd. Alkalilauge oder mit verd. Salzsäure (REMSEN, KARSLAKE, *Am.* **18**, 825; R., BIRD, *Am.* **30**, 267). Bei anhaltendem Kochen von o-Cyan-benzolsulfochlorid (S. 376) mit wenig Wasser (JESURUN, *B.* **26**, 2288). Man erhitzt o-Sulfamid-benzoesäure mit Ammoniumrhodanid 3 Tage lang, den ersten auf 90—100°, den zweiten auf 130—135°, den dritten auf 150—160° (W., *Am.* **30**, 363; vgl. BRADSHAW, *Am.* **35**, 337). Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O$ (Syst. No. 2742) in heißem Benzol (FAHLBERG, BARGE, *B.* **22**, 758) oder in Äther (SOHON, *Am.* **20**, 269). — Prismen mit 1 Mol. H_2O (FA., BAR.). Verliert das Wasser unterhalb 120° (FA., BAR.). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 185—186° (J.), 193—194° (W.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (FA., BAR.). — Das Ammoniumsalz geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° in saures o-sulfo-benzoesaures Ammonium über (FA., BAR.). Beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit $POCl_3$ entstehen o-Cyan-benzolsulfochlorid und o-cyan-benzolsulfonsaures Kalium (W.;

vgl. BR.). o-Cyan-benzolsulfochlorid entsteht auch bei der Einw. von PCl_5 auf das Kaliumsalz (So.). Bei der Einw. von Natriumhypobromitlösung auf die alkal. Lösung entsteht bei 80° Anilin-o-sulfonsäure (Syst. No. 1923), bei Zimmertemperatur bei schnellem Hinzufügen 2.4.6-Tribrom-anilin und bei langsamem Hinzufügen 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) (BR., *Am.* **35**, 339).

$NH_4C_7H_6O_4NS$. Krystallisiert aus Alkohol in wasserfreien Nadeln, aus wäßr. Lösungen in körnigen Krystallen oder Platten (FAHLBERG, BARGE, *B.* **22**, 759; WILSON, *Am.* **30**, 370). Das aus Wasser krystallisierte Salz enthält nach JESURUN (*B.* **26**, 2289) 1 H_2O, nach WILSON $1^1/_2$ H_2O. F: 255—256° (FA., BA.), 256—257° (SOHON, *Am.* **20**, 269; REMSEN, BIRD, *Am.* **30**, 268; BRADSHAW, *Am.* **35**, 337), 262—263° (W.). Leicht löslich in Wasser (FA., BA.), unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Alkohol (BR.). Entwickelt mit Natronlauge in der Kälte Ammoniak (BR.). — $NaC_7H_6O_4NS + 2H_2O$. Prismatische Tafeln (REMSEN, KARSLAKE, *Am.* **18**, 826). — $KC_7H_6O_4NS + H_2O$. Prismen oder Platten (aus Wasser) (R., K.; HOLMES, *Am.* **25**, 206; W.), Nadeln (aus verd. Alkohol) (So.). Leicht löslich in Wasser (So.) und Alkohol (W.). — $Cu(C_7H_6O_4NS)_2 + 4H_2O$. Dunkelblaue Platten (W.). — $AgC_7H_6O_4NS + H_2O$. Glänzende Tafeln (FA., BA.). Schwärzt sich am Licht (W.). — $Ag_3C_7H_4O_4NS$. Amorph. Unlöslich in siedendem Wasser; schwärzt sich am Licht (W.). — $Mg(C_7H_6O_4NS)_2 + 2H_2O$. Krystallinische Masse (W.). — $Ca(C_7H_6O_4NS)_2 + 2H_2O$. Platten (aus konz. wäßr. Lösung) (W.). — $Sr(C_7H_6O_4NS)_2$. Krystalle (aus konz. wäßr. Lösung) (W.). — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2 + 2H_2O$. Platten (aus konz. wäßr. Lösung) (W.). — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (R., K.). — $Zn(C_7H_6O_4NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus konz. wäßr. Lösung) (W.).

Benzoylharnstoff-o-sulfonsäure, o-Sulfo-benzoylharnstoff $C_8H_8O_5N_2S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht durch Einw. der beiden Dichloride der o-Sulfo-benzoesäure (S. 373, 375) auf Harnstoff bei 100° und Auflösen des Reaktionsproduktes in heißem Wasser (HOLMES, *Am.* **25**, 205). — Die Säure bildet eine seidige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $NH_4C_8H_7O_5N_2S$. Prismen (aus Wasser). F: 266°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure das saure Ammoniumsalz der o-Sulfo-benzoesäure, mit verd. Kalilauge das Kaliumsalz der Benzamid-o-sulfonsäure (s. o.). — $NaC_8H_7O_5N_2S + H_2O$. Prismen. — $KC_8H_7O_5N_2S$. Prismen (aus Wasser). F: 286°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu(C_8H_7O_5N_2S)_2 + 6H_2O$. Blaue Prismen. Mäßig löslich in Wasser. — $AgC_8H_7O_5N_2S$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_7O_5N_2S)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Pb(C_8H_7O_5N_2S)_2 + 3H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

Benzonitril-o-sulfonsäure, o-Cyan-benzolsulfonsäure $C_7H_5O_3NS = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Diazotierung der Anilin-o-sulfonsäure (Syst. No. 1923) und Eintragen der mit Wasser zu einem Brei verriebenen Diazoverbindung in wäßr. Kaliumcuprocyanidlösung (KREIS, *A.* **286**, 386). Neben o-Cyan-benzolsulfochlorid (vgl. BRADSHAW, *Am.* **35**, 338) beim Erwärmen des Kaliumsalzes der Benzamid-o-sulfonsäure mit der gleichen Menge $POCl_3$ im Wasserbade (WILSON, *Am.* **30**, 371). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf das o-Sulfobenzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 40° (S. 375) neben etwas Saccharin (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1656; REMSEN, BIRD, *Am.* **30**, 262; vgl. R., SAUNDERS, *Am.* **17**, 351; R., KARSLAKE, *Am.* **18**, 819). Durch Erhitzen von Saccharin mit PCl_5 und kurzes Kochen des entstandenen o-Cyan-benzolsulfochlorids (S. 376) mit Wasser (JESURUN, *B.* **26**, 2288); findet sich daher in der wäßr. Mutterlauge als Nebenprodukt bei der Darstellung des o-Cyan-benzolsulfochlorids, wenn man 30 g Saccharin mit 70 g PCl_5 $1^1/_2$ Stdn. auf 120—140° am Rückflußkühler erhitzt und das heiße Produkt in Eiswasser gießt (WALKER, SMITH, *Soc.* **89**, 353, 354). — Nadeln (aus Wasser). F: 279—279,5°; löslich in viel siedendem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Äther und Chloroform (WAL., SM.). Beim Kochen des Ammoniumsalzes mit überschüssigem verd. Alkali (R., KA.) oder mit verd. Salzsäure (R., KA.; R., BIRD) entsteht Benzamid-o-sulfonsäure. Beim Behandeln des Ammoniumsalzes mit PCl_5 wird o-Cyan-benzolsulfochlorid gebildet (L., ST., *B.* **31**, 1650). — $NH_4C_7H_4O_3NS$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, weniger löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (R., KA.; R., BIRD). — $NaC_7H_4O_3NS + H_2O$. Prismen (JE.; R., KA.). — $KC_7H_4O_3NS$. Prismen (KREIS, *A.* **286**, 387; WILSON, *Am.* **30**, 372). Weniger löslich als das Natriumsalz (R., KA.). — $AgC_7H_4O_3NS$. Weißer Niederschlag. Wird am Licht dunkel (WAL., SM.). — $Ba(C_7H_4O_3NS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (R., KA.).

Benzoesäure-o-sulfonsäure-dimethylester, o-Sulfo-benzoesäure-dimethylester $C_9H_{10}O_5S = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des o-Sulfo-benzoesäuremethylesters mit Methyljodid im geschlossenen Gefäß auf 100° (REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 343). — Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol in o-Sulfo-benzoesäure-methylester übergeführt.

Benzoesäureäthylester-o-sulfonsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_5S = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des σ-Sulfo-benzoesäureäthylesters (S. 371) und CH_3I (REMSEN, DOHME, *Am.* 11, 343). — Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird o-Sulfo-benzoesäureäthylester zurückgebildet.

Benzoesäuremethylester-o-sulfonsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_5S = C_2H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des o-Sulfo-benzoesäuremethylesters (S. 371) und C_2H_5I (REMSEN, DOHME, *Am.* 11, 343). — Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird o-Sulfo-benzoesäuremethylester zurückgebildet.

Benzoesäure-o-sulfonsäure-diäthylester, o-Sulfo-benzoesäure-diäthylester $C_{11}H_{14}O_5S = C_2H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von trocknem Natriumäthylat auf die äther. Lösung des o-Sulfo-benzoesäure-dichlorids vom Schmelzpunkt 79° (s. u.) oder des vom Schmelzpunkt 40° (S. 375) (COBB, *Am.* 35, 493, 495, 497). — Öl. Kp_{21}: 212—213° (sehr geringe Zersetzung). Zersetzt sich beim Erhitzen unter höherem Druck unter Bildung von Benzoesäureäthylester und o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid $C_6H_4<{CO \atop SO_2}>O$ (Syst. No. 2742). Beim Kochen mit konz. Ammoniak entsteht das saure Ammoniumsalz der o-Sulfo-benzoesäure.

Benzoesäure-o-sulfonsäure-diphenylester, o-Sulfo-benzoesäure-diphenylester $C_{19}H_{14}O_5S = C_6H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des o-Sulfo-benzoesäure-dichlorids vom Schmelzpunkt 79° (s. u.) oder des vom Schmelzpunkt 40° (S. 375) mit 2 Mol.-Gew. Phenol, neben Benzoesäurephenylester-o-sulfochlorid (s. u.) und geringen Mengen Phenolsulfurein $C_6H_4<{C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \atop SO_2}>O$ (Syst. No. 2725) (LIST, STEIN, *B.* 31, 1662; REMSEN, HUMPHREYS, *Am.* 30, 294, 303; vgl. R., SAUNDERS, *Am.* 17, 352; R., MC KEE, *Am.* 18, 799). Man erhitzt am besten das Dichlorid vom Schmelzpunkt 79° mit 2 Mol.-Gew. Phenol mehrere Stunden im Wasserbade (L., ST.). — Nädelchen oder Blättchen (aus Eisessig). F: 117,5—118,5° (R., SAU.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (R., SAU.). — Wird von konz. Salzsäure erst bei 200° in Phenol und o-Sulfo-benzoesäure zerlegt (R., MC KEE). Diese Verseifung gelingt leicht durch alkoholisches Kali, aber nicht durch wäßr. Kalilauge (R., MC KEE). Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 125° entstehen das Ammoniumsalz des Saccharins und Phenol (R., MC KEE).

Benzamid-o-sulfonsäurephenylester $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des benzamid-o-sulfonsauren Kaliums mit $POCl_3$ und Behandlung des entstandenen Benzamid-o-sulfochlorids mit Phenol und verd. Kalilauge im Wasserbade (REMSEN, HUMPHREYS, *Am.* 30, 300). — Platten oder Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Wird durch heiße verd. Kalilauge nicht angegriffen.

Benzoesäuremethylester-o-sulfochlorid $C_8H_7O_4ClS = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Suspension der Benzoesäuremethylester-o-sulfinsäure (S. 21) oder in die wäßr. Lösung ihres Alkalisalzes (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 124407; *C.* 1901 II, 961). Bei der Einw. von Methylalkohol auf o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 40° (S. 375) bei Zimmertemperatur (COBB, *Am.* 35, 490). — Krystalle. F: 63° bis 64° (C.), 64—65° (Basler Chem. Fabr.). Löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser (C.). Sowohl konz. wie verd. Alkalilösungen wirken in der Kälte nicht ein, lösen aber beim Kochen unter Abspaltung von Chlor (C.).

Benzoesäurephenylester-o-sulfochlorid $C_{13}H_9O_4ClS = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Neben o-Sulfo-benzoesäure-diphenylester und geringen Mengen Phenolsulfurein $C_6H_4<{C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \atop SO_2}>O$ (Syst. No. 2725) beim Erhitzen des o-Sulfobenzoesäure-dichlorids vom Schmelzpunkt 79° oder vom Schmelzpunkt 40° mit Phenol (LIST, STEIN, *B.* 31, 1662; REMSEN, HUMPHREYS, *Am.* 30, 302); man erhält das Esterchlorid in bester Ausbeute bei 16-stdg. Erhitzen des Dichlorids vom Schmelzpunkt 40° mit 2 Mol.-Gew. Phenol auf 40—45° (R., H.). — Prismatische unsymmetrische Krystalle (aus Eisessig). F: 103—104° (L., ST.; R., H.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol (R., H.). — Wird durch 6-stdg. Kochen mit Wasser, rascher durch Kochen mit verd. Mineralsäuren zu o-Sulfo-benzoesäure verseift (R., H.). Beim Kochen mit Ätzalkalien entsteht daneben o-Sulfo-benzoesäure-diphenylester (R., H.). Durch wäßr. Ammoniak wird in der Wärme Saccharin gebildet (R., H.). Bei Einw. von Anilin entsteht N-Phenyl-saccharin (Syst. No. 4277) (R., H.).

Benzoesäure-o-tolylester-o-sulfochlorid $C_{14}H_{11}O_4ClS = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von o-Kresol und Kalilauge in möglichst geringem Überschuß auf das o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 40° in der Kälte (REMSEN, HUMPHREYS, *Am.* 30, 309). — Rhombenähnliche Krystalle (aus Eisessig). F: 112°.

Benzoesäure-o-sulfonsäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 79°, o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 79°, stabiles o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid

$C_7H_4O_3Cl_2S$. Wurde von REMSEN (*Am.* **17**, 310; **18**, 792; **30**, 248) als $C_6H_4(COCl)(SO_2Cl)$ formuliert, besitzt jedoch nach SCHEIBER, KNOTHE (*B.* **45** [1912], 2254, 2258) die Konstitution: $C_6H_4<\frac{CCl_2}{SO_2}>O$.

B. Entsteht zu 30—40% neben 60—70% des Dichlorids vom Schmelzpunkt 40° (S. 375) beim Verreiben von 1 Mol.-Gew. saurem o-sulfo-benzoesaurem Kalium mit 2 bis 2,5 Mol.-Gew. PCl_5 (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1649; HOLMES, *Am.* **25**, 203; vgl. REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 340; R., KOHLER, *Am.* **17**, 330; R., SAUNDERS, *Am.* **17**, 347; R., MC KEE, *Am.* **18**, 794). Auch aus o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid $C_6H_4<\frac{CO}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2742) entstehen bei mäßigem Erhitzen mit PCl_5 beide Dichloride (L., ST., *B.* **31**, 1654; vgl. FRITSCH, *B.* **29**, 2299). — *Darst.* Man verreibt 50 g des getrockneten sauren o-sulfo-benzoesauren Kaliums mit 2,5 Mol.-Gew. PCl_5 bis zum Eintreten der Reaktion, erhitzt das entstandene Öl mehrere Stunden im Wasserbade, bis das meiste $POCl_3$ abdestilliert ist, schüttelt mit Eiswasser aus, verreibt das Öl mit Eis bis zum Festwerden, filtriert, preßt ab und trocknet in der Kälte; zur Beseitigung des isomeren Dichlorids schüttelt man die äther. Lösung des Öls in einem Eiswasser enthaltenden Scheidetrichter mit Ammoniak, bis der NH_3-Geruch nach wenigen Minuten nicht mehr verschwindet, neutralisiert mit Salzsäure das freie NH_3 und dunstet die gewaschene und getrocknete ätherische Lösung ein (H., *Am.* **25**, 203; vgl. BUCHER, *Am.* **17**, 349; R., MC KEE, *Am.* **18**, 796; L., ST., *B.* **31**, 1652).

Krystallisiert aus Petroläther bei raschem Erkalten in Nadeln, bei langsamem Verdunsten in größeren tafelartigen Krystallen. Monoklin prismatisch (ZIRNGIEBL, *Z. Kr.* **36**, 138). F: 79° (REMSEN, MC KEE, *Am.* **18**, 796; LIST, STEIN, *B.* **31**, 1653). Sehr leicht löslich in Äther und $CHCl_3$, schwer in Petroläther (L., ST.). — Zersetzt sich allmählich an der Luft unter Bildung von o-Sulfo-benzoesäure (L., ST.). Zerfällt beim Destillieren selbst unter vermindertem Druck in SO_2 und o-Chlor-benzoylchlorid (L., ST.; vgl. R., KOHLER, *Am.* **17**, 332). Wird in äther. Lösung von Zinkstaub + Salzsäure in das Sulton $C_6H_4<\frac{CH_2}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2672) übergeführt; ebenso verläuft die Reduktion in neutraler Lösung mit Aluminiumamalgam oder die elektrolytische Reduktion (L., ST.). Die Reduktion des Dichlorids vom Schmelzpunkt 79° in alkal. Lösung (Natriumamalgam) führt zu Benzoesäure (L., ST.). Wird von kaltem Wasser allmählich, rascher von siedendem Wasser in o-Sulfo-benzoesäure und HCl zerlegt (R., SAUNDERS, *Am.* **17**, 350; R., MC KEE, *Am.* **18**, 798; L., ST.). Liefert mit wäßr. Ammoniak in der Kälte langsam, rascher beim Kochen quantitativ das Ammoniumsalz des Saccharins (Syst. No. 4277) (R., SAU.; R., MC KEE; L., ST.); dieses erhält man auch bei der Behandlung mit gasförmigem Ammoniak (R., SAU.; R., BIRD, *Am.* **30**, 266; vgl. auch FAHLBERG, LISTS Erben, D. R. P. 35717; *Frdl.* **1**, 593). — Mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht als primäres Reaktionsprodukt Benzophenon-sulfonsäure-(2)-chlorid (S. 327); beim Erhitzen wird 2-Phenylsulfon-benzophenon $C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VIII, S. 157) gebildet (R., SAU.; R., MC KEE; L., ST.). Beim Kochen mit Methylalkohol wird o-Sulfo-benzoesäure-methylester (S. 371) gebildet (REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 342; R., BIRD). Äthylalkohol wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, rasch beim Erhitzen ein unter Bildung von o-Sulfo-benzoesäureäthylester (L., ST.; vgl. R., DO.; R., BIRD). o-Sulfo-benzoesäureäthylester entsteht auch bei der Einw. von alkoh. Natron in der Wärme (L., ST.) oder von alkoh. Natriumäthylatlösung (R., BIRD). Mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Äther erhält man o-Sulfo-benzoesäure-diäthylester (S. 373) (COBB, *Am.* **35**, 495). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phenol auf 40—45° entsteht als Hauptprodukt o-Sulfo-benzoesäure-diphenylester (S. 373), daneben wenig Benzoesäurephenylester-o-sulfochlorid (S. 373) und geringe Mengen Phenolsulfurein $C_6H_4<\frac{C(C_6H_4\cdot OH)_2}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2725) (L., ST.; R., HUMPHREYS, *Am.* **30**, 294, 302; vgl. REMSEN, SAU.; R., MC KEE). Bei Einw. von Phenol und wäßr. Ammoniak entsteht neben o-Sulfo-benzoesäure-diphenylester (S. 373) o-Sulfamid-benzoesäurephenylester (S. 378) (R., MC KEE; R., HUMPHREYS, *Am.* **30**, 294, 297; vgl. dagegen L., ST., *B.* **31**, 1662). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Resorcin auf 90° wird Resorcinsulfurein (s. nebenstehende Formeln) (Syst. No. 2955) gebildet (R., MC KEE). Beim Einleiten von Methylamin in die äther. Lösung des Dichlorids vom Schmelzpunkt 79° entsteht nur N-Methyl-saccharin (Syst. No. 4277) (R., CLARK, *Am.* **30**, 278); mit wäßr. Methylamin erhält man bei niedriger Temperatur neben N-Methyl-saccharin o-Sulfo-benzoesäure-bis-methylamid (S. 373) (R., CL., *Am.* **30**, 282). Mit Dimethylamin in Äther wird o-Sulfo-benzoesäure-bis-dimethylamid (S. 378) gebildet (R., CL., *Am.* **30**, 253, 288). Mit Äthylamin in Äther entsteht als einziges Produkt N-Äthyl-saccharin (R., CL., *Am.*

[Strukturformeln: HO, O, OH, C, O, SO_2 bezw. HO, O, =O, C, SO_3H]

30, 285). Bei Einw. von Anilin auf eine Emulsion des Dichlorids vom Schmelzpunkt 79° in viel kaltem Wasser entstehen o-Sulfo-benzoesäure-dianilid $C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1665) und N-Phenyl-saccharin (Syst. No. 4277) (R., HOLMES, *Am.* **30**, 274; vgl. R., COATES, *Am.* **17**, 316; R., KOHLER, *Am.* **17**, 334). Beim Erhitzen der äther. Lösung des Dichlorids mit Anilin im Wasserbade erhält man neben dem symm. o-Sulfo-benzoesäure-dianilid und N-Phenyl-saccharin auch das asymm. Dianilid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_5)_2}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2742) (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1658; R., Ho.). Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther führt zu 2-Phenylsulfon-tritanol $C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (Bd. VI, S. 1044) (COBB, *Am.* **35**, 504).

Benzoesäure-o-sulfonsäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 40°, o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 40°, labiles o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_2S$. Wird von REMSEN (*Am.* **17**, 310; **18**, 792; **30**, 248) als $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2}{SO_2}>O$ formuliert, besitzt jedoch nach SCHEIBER, KNOTHE (*B.* **45** [1912], 2254, 2258) die Konstitution: $C_6H_4(COCl)(SO_2Cl)$ (1,2).

B. Neben 30—40% des Dichlorids vom Schmelzpunkt 79° beim Verreiben von 1 Mol.-Gew. saurem o-sulfo-benzoesaurem Kalium mit 2 bis 2,5 Mol.-Gew. PCl_5 (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1649, 1650; HOLMES, *Am.* **25**, 202; vgl. REMSEN, KOHLER, *Am.* **17**, 330; R., SAUNDERS, *Am.* **17**, 347; R., MC KEE, *Am.* **18**, 794). In einer ca. 50%igen Ausbeute beim Erhitzen des neutralen o-sulfo-benzoesauren Kaliums mit 1 bis 1,5 Mol.-Gew. $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 130—135° (L., ST., *B.* **31**, 1654; Ho., *Am.* **25**, 204). Bei mäßigem Erhitzen des o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrids $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2742) mit PCl_5, neben dem Dichlorid vom Schmelzpunkt 79° (L., ST., *B.* **31**, 1654; vgl. FRITSCH, *B.* **29**, 2299). — *Darst.* Das durch Verreiben des sauren o-sulfo-benzoesauren Kaliums mit PCl_5 erhaltene Rohchlorid, das durch Schütteln mit Eiswasser gereinigt und über $CaCl_2$ getrocknet wurde, destilliert man bei 20 bis 30 mm Druck, wodurch das Dichlorid vom Schmelzpunkt 79° in o-Chlor-benzoylchlorid und SO_2 zerfällt; man scheidet aus dem Destillat durch Abkühlen mit Kältemischung das Dichlorid vom Schmelzpunkt 40° ab und krystallisiert es aus Äther oder viel Petroläther um (L., ST., *B.* **31**, 1649, 1653).

Tafelartige Krystalle (aus Äther oder viel Petroläther). Rhombisch (ZIRNGIEBL, *Z. Kr.* **36**, 138). F: 40° (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1651). Sehr leicht löslich in Äther und $CHCl_3$ (L., ST.). Im Vakuum unzersetzt destillierbar, zerfällt es bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in SO_2 und o-Chlor-benzoylchlorid (L., ST.). Viel reaktionsfähiger als das Dichlorid vom Schmelzpunkt 79° (L., ST.). Zersetzt sich an der Luft in o-Sulfo-benzoesäure und HCl (L., ST.). Wird in äther. Lösung von Zinkstaub + Salzsäure zu Thiosalicylsäure reduziert; dieselbe Verbindung erhält man auch bei der Reduktion in neutraler oder alkalischer Lösung (L., ST.; vgl. DELISLE, *B.* **22**, 2206; JONES, *Am.* **16**, 366). Wird durch kaltes Wasser viel schneller als das Dichlorid vom Schmelzpunkt 79° in o-Sulfo-benzoesäure und HCl zerlegt (L., ST.). Liefert mit wäßr. Ammoniak schon in der Kälte unter heftiger Reaktion o-Cyan-benzolsulfonsäure (S. 372) neben geringen Mengen des Ammoniumsalzes des Saccharins (L., ST.; vgl. REMSEN, SAUNDERS, *Am.* **17**, 351; R., KARSLAKE, *Am.* **18**, 819); bei Einw. von sehr verd. wäßr. Ammoniak entstehen neben dem Ammoniumsalz der o-Cyan-benzolsulfonsäure nur durch den Geschmack nachweisbare Spuren des Ammoniumsalzes des Saccharins (R., BIRD, *Am.* **30**, 262). — Mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht als primäres Reaktionsprodukt Benzophenon-sulfonsäure-(2)-chlorid (S. 327); in der Hitze wird 2-Phenylsulfon-benzophenon $C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VIII, S. 157) gebildet; unter bestimmten Bedingungen entstehen daneben geringe Mengen des Sultons $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)_2}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2680) (L., ST.; vgl. R., SAU.; R., MC KEE, *Am.* **18**, 807; FRITSCH, *B.* **29**, 2299; COBB, *Am.* **35**, 498). Mit Methylalkohol entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Benzoesäuremethylester-o-sulfochlorid (S. 373) (COBB), beim Kochen o-Sulfo-benzoesäuremethylester (R., B.). Letzteren Ester erhält man auch mit methylalkoh. Natriummethylatlösung (R., B.). Mit Äthylalkohol wird zuerst unter starker Erwärmung Benzoesäureäthylester-o-sulfochlorid, nach längerem Stehen oder beim Erwärmen o-Sulfo-benzoesäureäthylester gebildet (L., ST.; R., B.). Dieser Ester entsteht sofort bei der Einw. von alkoh. Natron auf das Dichlorid (L., ST.). Mit Natriumäthylat in Äther erhält man o-Sulfo-benzoesäure-diäthylester (S. 373) (COBB). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phenol auf 40—45° entsteht als Hauptprodukt Benzoesäurephenylester-o-sulfochlorid, daneben o-Sulfo-benzoesäure-diphenylester und Phenolsulfurein $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4\cdot OH)_2}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2725) (L., ST.; R., HUMPHREYS, *Am.* **30**, 294, 303). Bei Einw. von Phenol und wäßr. Ammoniak erhält man o-Sulfo-benzoesäure-diphenylester und o-cyan-benzolsulfonsaures Ammonium (R., HU.). Beim Einleiten von Methylamin in die äther. Lösung des bei 40°

schmelzenden Dichlorids entstehen unter Wärmeentwicklung asymm. o-Sulfo-benzoesäure-bis-methylamid $C_6H_4<\frac{C(NH\cdot CH_3)_2}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2742) und wenig N-Methyl-saccharin (Syst. No. 4277) (R., CLARK, *Am.* **30**, 283). Mit Dimethylamin erhält man nur symm. o-Sulfo-benzoesäure-bis-dimethylamid $(CH_3)_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$ (S. 378) (R., CL., *Am.* **30**, 291). Bei der Einw. von Äthylamin werden asymm. o-Sulfo-benzoesäure-bis-äthylamid (Syst. No. 2742) und N-Äthyl-saccharin gebildet (R., CL., *Am.* **30**, 287). Bei Einw. von Anilin auf die Emulsion des Dichlorids in viel kaltem Wasser entstehen asymm. o-Sulfo-benzoesäure-dianilid (Syst. No. 2742) und symm. Dianilid (Syst. No. 1665) (R., HOLMES, *Am.* **30**, 276). Beim Eintragen von Anilin in die stark gekühlte äther. Lösung des Dichlorids erhält man neben den beiden Dianiliden auch N-Phenyl-saccharin (L., ST., *B.* **31**, 1659; R., Ho.).

Benzonitril-o-sulfochlorid, o-Cyan-benzolsulfochlorid $C_7H_4O_2NClS = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Benzamid-o-sulfonsäure (S. 371) durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit der gleichen Menge $POCl_3$ in siedendem Wasserbade (WILSON, *Am.* **30**, 371; vgl. BRADSHAW, *Am.* **35**, 338) oder durch Einw. von PCl_5 (SOHON, *Am.* **20**, 271). Aus dem Ammoniumsalz der o-Cyan-benzolsulfonsäure (S. 372) und PCl_5 (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1650) oder dem Kaliumsalz dieser Säure mit PCl_5 bei 120° (KREIS, *A.* **286**, 387) oder mit $POCl_3$ (BR.). Bei 2-stdg. Erhitzen von Saccharin mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 75° (JESURUN, *B.* **26**, 2288). — *Darst.* Man erhitzt 30 g Saccharin mit 70 g PCl_5 $1^1/_2$ Stdn. auf 120—140° am Rückflußkühler und gießt auf Eis (WALKER, SMITH, *Soc.* **89**, 352). — Prismen (aus Äther oder aus Ligroin + Äther), Platten (aus Chloroform). Schmeckt schwach süß (WAL., SM.). F: 69—70° (JE.; BR.), 67,5° (KR.; WAL., SM.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Petroläther (WAL., SM.). Unverändert löslich in heißer rauchender Salpetersäure (WAL., SM.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Wasser o-Cyan-benzolsulfinsäure (S. 21) (WAL., SM.). Bei kurzem Kochen von o-Cyan-benzolsulfochlorid mit Wasser entsteht o-Cyan-benzolsulfonsäure, bei anhaltendem Kochen Benzamid-o-sulfonsäure (JE.). Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht neben Diäthyläther und Äthylchlorid Benzamid-o-sulfonsäure (JE.). Die Einw. von Natronlauge liefert Saccharin (WAL., SM.). Mit 2 Mol.-Gew. NH_3 in Benzol entsteht o-Cyan-benzolsulfamid (S. 378), während überschüssiges Ammoniak das Imid des Saccharins $C_6H_4<\frac{C(:NH)}{SO_2}>NH$ (Syst. No. 4277) erzeugt (JE.). Mit 1 Mol.-Gew. Anilin wird o-Cyan-benzolsulfanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CN$ (Syst. No. 1665) gebildet (JE.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin im geschlossenen Rohr auf 150° erhält man die Verbindungen $C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_5)}{SO_2}>NH$ (Syst. No. 4277) und $C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_5)}{SO_2}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4277) (JE.).

Benzoesäure-o-sulfamid, o-Sulfamid-benzoesäure $C_7H_7O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3 g o-Toluolsulfamid (S. 86) mit 75 g Ferricyankalium, 300 g H_2O und 30 g KOH (NOYES, *Am.* **8**, 178; FAHLBERG, LIST, *B.* **20**, 1603). Beim Eindampfen von Saccharin (Syst. No. 4277) mit Kali- oder Natronlauge (FA., LIST, *B.* **21**, 245). — *Darst.* Man erhitzt o-Toluolsulfamid mit alkal. Manganatlösung (hergestellt durch Schmelzen von 2 Tln. Kali mit 1 Tl. MnO_2 und Auflösen der Schmelze in Wasser) mehrere Stunden im Wasserbade, reduziert überschüssiges Manganat mit Alkohol, macht die alkal. Flüssigkeit durch Säurezusatz nahezu neutral, filtriert von MnO_2 ab, dampft stark ein, säuert an und extrahiert mit Äther (FA., LIST, *B.* **21**, 243). Man dampft 20 g Saccharin mit einer Lösung von 15 g NaOH in 500 ccm Wasser im Wasserbade ein, bis der süße Saccharingeschmack verschwunden ist, filtriert nach dem Erkalten, scheidet aus der Lösung durch Salzsäurezusatz die o-Sulfamid-benzoesäure aus und krystallisiert sie aus Alkohol um (WILSON, *Am.* **30**, 354). — Krystallisiert aus Wasser in wasserfreien Platten oder in Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Wasser, aus Alkohol in Rhomboedern (BRADSHAW, *Am.* **35**, 336; vgl. WI., *Am.* **30**, 355). F: 165—167° (bei raschem Erhitzen), 153—155° (bei langsamem Erhitzen) (NOYES); 159° (bei raschem Erhitzen), 152° (bei langsamem Erhitzen) (WI.); 152° (BR.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (N.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,06\times 10^{-3}$ (HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3159). — Geht bei langsamem Erhitzen zum Teil in Saccharin über (N.); diese Umsetzung tritt aber höchstens zu 50% ein, da die andere Hälfte der Säure sich in das saure Ammoniumsalz der o-Sulfo-benzoesäure umwandelt (Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 113720; *Frdl.* **6**, 1209); die Bildung von Saccharin erfolgt schon bei mehrstündigem Erhitzen auf 114—116° (BR.). Eine glatte Überführung von o-Sulfamid-benzoesäure in Saccharin erfolgt durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure von 20% SO_3-Gehalt bei höchstens 40° (Chem. Fabr. vorm. SANDOZ). Saccharin entsteht auch bei Einw. von $POCl_3$ im Wasserbade (WI., *Am.* **30**, 363). Die Salze der o-Sulfamid-benzoesäure werden beim Erhitzen süß unter Bildung der entsprechenden Salze des Saccharins (N., *Am.* **8**, 180, 182; FA., LIST, *B.* **20**, 1603). Beim Erhitzen mit Rhodanammonium wird das Ammoniumsalz der Benzamid-o-sulfonsäure (S. 371) gebildet (BR.; vgl. WI., *Am.* **30**, 363). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh.

Lösung der Säure bildet sich zunächst Saccharin, dann o-Sulfamid-benzoesäureäthylester (S. 378) (FA., LIST, *B.* **20**, 1603). Dieser Ester entsteht auch beim Erhitzen der Säure mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 101483; *C.* **1899 I**, 1093; *Frdl.* **5**, 877), oder mit Äthyljodid und Natriumäthylat (FA., LIST, *B.* **20**, 1603). — o-Sulfamid-benzoesäure schmeckt nicht süß (N.).

$NH_4C_7H_6O_4NS$. Platten (aus Wasser). Zersetzt sich leicht (WILSON, *Am.* **30**, 362). — $NaC_7H_6O_4NS + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus konz. wäßr. Lösung) (WI.). — $KC_7H_6O_4NS$. Platten; sehr leicht löslich in Wasser (WI.). — $Cu(C_7H_6O_4NS)_2 + 3 H_2O$. Blaue Nadeln; das krystallwasserfreie Salz ist dunkelgrün; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (WI.). — $AgC_7H_6O_4NS$. Nadeln. Schwärzt sich am Licht (WI.). Löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser (WI.); viel leichter löslich als das Disilbersalz (NOYES, *Am.* **8**, 182). — $Ag_2C_7H_5O_4NS$. *B.* Beim Versetzen der Säure mit überschüssigem Ammoniak und dann mit $AgNO_3$ (N.; WI.). Krystallisiert aus heißem Wasser in Blättchen, die 1 Mol. H_2O enthalten (WI.). Schwärzt sich am Licht (WI.). In Wasser schwerer löslich als das Monosilbersalz (WI.). — $Mg(C_7H_6O_4NS)_2 + 4 H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (WI.). — $Ca(C_7H_6O_4NS)_2 + 2 H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (WI.). — $Sr(C_7H_6O_4NS)_2 + 2 H_2O$. Nadeln (WI.). — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2 + 2 H_2O$. Prismen (aus sehr konz. heißer wäßr. Lösung) (N.). — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2 + 3 H_2O$. Platten oder Nadeln. Verliert das Krystallwasser an der Luft; leicht löslich in Wasser und Alkohol (WI.). — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2 + 9 H_2O$. Nadeln (aus kalter wäßr. Lösung). Verliert über Chlorcalcium 7 H_2O, den Rest bei 125° (N.). Schmeckt nicht süß (N.). — $Zn(C_7H_6O_4NS)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (WI.).

[Benzoesäure-o-sulfonsäure]-imid, Benzoesäure-sulfinid, Saccharin $C_7H_5O_3NS = C_6H_4<{CO \atop SO_2}>NH$ s. Syst. No. 4277.

Benzoesäure-o-sulfonsäuremethylamid, N-Methyl-o-sulfamid-benzoesäure $C_8H_9O_4NS = CH_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von o-Toluolsulfonsäuremethylamid (S. 87) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung bei höchstens 10° (REMSEN, CLARK, *Am.* **30**, 282). Bei mehrstündigem Kochen von N-Methyl-saccharin (Syst. No. 4277) mit alkoh. Kalilauge (R., CL., *Am.* **30**, 280). — Nadeln. Beginnt bei 70° zu erweichen und ist erst bei 126° völlig geschmolzen. Geht beim Erwärmen auf 126° unter Abgabe von Wasser in N-Methylsaccharin über. — $K_2C_8H_7O_4NS$. Platten (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Petroläther. — $Ba(C_8H_8O_4NS)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzoesäure-o-sulfonsäureäthylamid, N-Äthyl-o-sulfamid-benzoesäure $C_9H_{11}O_4NS = C_2H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des N-Äthyl-saccharins (Syst. No. 4277) mit alkoh. Kali (FAHLBERG, LIST, *B.* **20**, 1599; REMSEN, CLARK, *Am.* **30**, 286). — Nadeln. Erweicht bei 102° und ist bei 116° völlig geschmolzen (F., L.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (F., L.). — $Na_2C_9H_9O_4NS$. Nadeln (F., L.). — $K_2C_9H_9O_4NS$. Perlmutterglänzende Blättchen. Äußerst löslich in Wasser (F., L.). — $K_2C_9H_9O_4NS + 2 H_2O$. Platten (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (R., CL.). — $Cu(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 2 H_2O$. Dunkelgrüne Prismen. Schwer löslich in Wasser (F., L.). — $AgC_9H_{10}O_4NS$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F., L.). — $Ba(C_9H_{10}O_4NS)_2$ (R., CL.).

Benzoesäure-o-[sulfonsäure-(β-phenoxy-äthylamid)], N-[β-Phenoxy-äthyl]-o-sulfamid-benzoesäure $C_{15}H_{15}O_5NS = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β-Phenoxy-äthyl]-saccharin (Syst. No. 4277) mit alkoh. NaOH (ECKENROTH, KOERPPEN, *B.* **30**, 1268). — Blättchen. F: 139°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure neben regeneriertem N-[β-Phenoxy-äthyl]-saccharin salzsaures β-Phenoxy-äthylamin (Bd. VI, S. 172) und o-Sulfo-benzoesäure.

Benzoesäure-o-sulfonsäurechloramid, N-Chlor-o-sulfamid-benzoesäure $C_7H_6O_4NClS = ClHN\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man löst N-Chlor-saccharin (Syst. No. 4277) in 10%iger Kalilauge (2 Mol.-Gew.) unter Kühlung und säuert mit verd. kalter Salzsäure oder Schwefelsäure vorsichtig an (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 1885). — Rhomben (aus Eisessig). F: 156—157° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Chloroform. — Die alkal. Lösung liefert beim Sättigen mit Chlor Benzoesäure-o-sulfonsäuredichloramid (s. u.).

Benzoesäure-o-sulfonsäuredichloramid, N.N-Dichlor-o-sulfamid-benzoesäure $C_7H_5O_4NCl_2S = Cl_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoesäure-o-sulfonsäurechloramid (s. o.) beim Sättigen der alkal. Lösung mit Chlor in einer Kältemischung (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 1886). — Schwach grünlichgelbe vierseitige Platten (aus Chloroform). Erweicht bei 142° und schmilzt bei 146—148° unter Explosion. Ziemlich schwer löslich in siedendem Chloroform und in Wasser. Die wäßr. Lösung bleicht Lackmus. — Wird beim Kochen mit 10%iger Kalilauge unter Entwicklung von Stickstoff und NCl_3 in o-Sulfo-benzoesäure übergeführt.

Benzoesäuremethylester-o-sulfamid, o-Sulfamid-benzoesäuremethylester $C_8H_9O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der o-Sulfamid-benzoesäure

mit Methylalkohol und wenig konz. Schwefelsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 101483; *Frdl.* **5**, 877; *C.* **1899** I, 1093). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der o-Sulfamid-benzoesäure (REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 345; JESURUN, *B.* **26**, 2287). Durch mehrstündiges Erhitzen von Saccharin mit der fünffachen Menge Methylalkohol auf 170° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 365). Durch 2-stdg. Erhitzen gleicher Teile Saccharin und PCl_5 auf 70—75°, tropfenweisen Zusatz von Methylalkohol zu dem stark abgekühlten Produkt und Kochen der ausgeschiedenen Krystalle mit Methylalkohol (R., DOH., *Am.* **11**, 344; vgl. BRACKETT, *Am.* **9**, 408; J.). — Nadeln. F: 124—125° (R., DOH.), 125—126° (BR.; J.), 125—129° (HOO., v. DORP). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (BR.). — Geht beim Kochen mit Alkalien oder Alkalicarbonatlösungen in Salze des Saccharins über (BR.; J.).

Benzoesäureäthylester - o - sulfamid, o - Sulfamid - benzoesäureäthylester $C_9H_{11}O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von $POCl_3$ oder PCl_5 auf ein Alkalisalz des o-Sulfo-benzoesäureäthylesters und Behandlung des entstandenen Benzoesäureäthylester-o-sulfochlorids mit (nicht überschüssigem) wäßr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 96125; *Frdl.* **4**, 1265; *C.* **1898** I, 1224; FAHLBERG, D. R. P. 103298; *Frdl.* **5**, 872; *C.* **1899** II, 928). Beim Erhitzen der o-Sulfamid-benzoesäure mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 101483; *Frdl.* **5**, 877; *C.* **1899** I, 1093). Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der o-Sulfamid-benzoesäure (FAHLBERG, LIST, *B.* **20**, 1603). Beim Erhitzen von o-Sulfamid-benzoesäure mit Äthyljodid und Natriumäthylat (FA., L.). Beim Einleiten von HCl in eine alkoh. Lösung des Saccharins (Syst. No. 4277) (FA., L.). Durch Erhitzen von Saccharin mit PCl_5 auf 70—75° und Behandlung des Produktes mit Äthylalkohol (REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 345). — Nadeln. Schmilzt bei 83° (FA., L.), 84° (R., D.), dabei in Alkohol und Saccharin zerfallend (FA., L.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (FA., L.). — Wird schon durch kalte Alkalien oder Alkalicarbonatlösung oder durch Ammoniak unter Bildung von Saccharinsalzen und Äthylalkohol zerlegt (FA., L.; vgl. auch BAYER & Co.; FA.). Dieselbe Zersetzung erfolgt durch anhaltendes Kochen mit Wasser, rascher durch Säuren (FA., L.).

Benzoesäurephenylester - o - sulfamid, o - Sulfamid - benzoesäurephenylester $C_{13}H_{11}O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Neben o-Sulfo-benzoesäure-diphenylester (S. 373) durch 5-stdg. Erhitzen von 5 g o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 79° (S. 373) mit 4 g Phenol auf 40—45° und Behandlung des erkalteten Reaktionsproduktes mit kaltem verd. Ammoniak (REMSEN, MC KEE, *Am.* **18**, 799; R., HUMPHREYS, *Am.* **30**, 294; vgl. jedoch LIST, STEIN, *B.* **31**, 1662), oder durch Versetzen einer Lösung von 2 g Phenol in 25 ccm verd. Ammoniak mit 2,5 g des Dichlorids vom Schmelzpunkt 79° (R., H., *Am.* **30**, 297). — Prismen. F: 132° (R., H.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Benzol, sehr wenig in Äther, Ligroin, heißem Wasser und verd. Salzsäure (R., H.). Wird durch verd. Ammoniak oder verd. Kalilauge leicht in Salze des Saccharins umgewandelt (R., H.).

Benzoesäure - o-tolylester - o - sulfamid, o - Sulfamid - benzoesäure - o - tolylester $C_{14}H_{13}O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2,5 g o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 79° mit 1 g o-Kresol und überschüssigem verd. Ammoniak im Wasserbade (REMSEN, HUMPHREYS, *Am.* **30**, 299). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°.

Symm. Benzoesäure-o-sulfonsäure-bis-methylamid, symm. o-Sulfo-benzoesäure-bis-methylamid $C_9H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben N-Methyl-saccharin in geringer Menge bei Einw. von 20%iger wäßr. Methylaminlösung auf das o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 79° (S. 373) bei niedriger Temperatur (REMSEN, CLARK, *Am.* **30**, 282). — F: 74°.

Asymmetrisches o - Sulfobenzoesäure - bis - methylamid $C_9H_{12}O_3N_2S = C_6H_4<\begin{matrix}C(NH\cdot CH_3)_2\\SO_2\end{matrix}>O$ s. Syst. No. 2742.

Symm. Benzoesäure-o-sulfonsäure-bis-dimethylamid, o-Sulfo-benzoesäure-bis-dimethylamid $C_{11}H_{16}O_3N_2S = (CH_3)_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin auf das o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 79° (REMSEN, CLARK, *Am.* **30**, 288). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (MATTHEWS, JOHANNSEN, *Am.* **30**, 290; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 546). — Wird durch alkoh. Alkalien und verd. Mineralsäuren nicht hydrolysiert, konz. wäßr. Alkalien spalten unter Bildung von o-Sulfo-benzoesäure Dimethylamin ab (R., CL.).

Benzonitril-o-sulfamid, o-Cyan-benzolsulfamid $C_7H_6O_2N_2S = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln der benzolischen Lösung von 1 Mol.-Gew. o-Cyan-benzolsulfochlorid (S. 376) mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Ammoniak in trocknem Benzol (JESURUN, *B.* **26**, 2290) oder beim Sättigen des mit Wasser zu einem Brei angeriebenen o-Cyan-benzolsulfochlorids mit NH_3 unter Eiskühlung (KREIS, *A.* **286**, 387). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser), Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 160° und geht beim Schmelzen

in das Imid des Saccharins $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)}{SO_2}>NH$ (Syst. No. 4277) über (BRADSHAW, *Am.* **35**, 339). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Benzol (JE.), schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in 100 Tln. kochendem Wasser (KR.). — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge Saccharin (KR.; BR.). Wäßr. Ammoniak erzeugt das Imid des Saccharins (JE.).

4-Chlor-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 4-Chlor-2-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_5ClS = HO_3S \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)-amid (S. 88) in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat zum Sulfinid $C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>NH$ (Syst. No. 4277) und kocht dieses mit verd. Salzsäure (ROODE, *Am.* **13**, 227, 231). — $NH_4C_7H_4O_5ClS$. Krystalle.

4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_5BrS = HO_3S \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 89) mit Chromsäuregemisch (HÜBNER, POST, WEISS, *A.* **169**, 26). Bei der Oxydation von 4-Brom-toluol-sulfamid-(2) mit alkal. Permanganatlösung, neben [4-Brom-benzoesäure]-sulfinid $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>NH$ (Syst. No. 4277) (REMSEN, BAYLEY, *Am.* **8**, 230). — Sehr lösliche Krystallmasse (H., P., W.). — $KC_7H_4O_5BrS$. Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (R., B.). — $CaC_7H_3O_5BrS$. Äußerst lösliche Blättchen (H., P., W.). — $BaC_7H_3O_5BrS$. Sehr lösliche Nadeln (H., P., W.).

4-Brom-benzamid-sulfonsäure-(2), 4-Brom-2-sulfo-benzamid $C_7H_6O_4NBrS = HO_3S \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrolyse von 4-Brom-1-cyan-benzol-sulfonsäure-(2) mittels Alkalis (BLANCHARD, *Am.* **30**, 507). — Geht bei 10-stdg. Kochen mit verd. Alkali in 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure über. — $NaC_7H_5O_4NBrS + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_7H_5O_4NBrS$. Nadeln.

4-Brom-benzonitril-sulfonsäure-(2), 4-Brom-1-cyan-benzol-sulfonsäure-(2) $C_7H_4O_3NBrS = HO_3S \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf das niedriger-schmelzende 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure-dichlorid (s. u.), neben wenig Brombenzoesäure-sulfinid $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>NH$ (Syst. No. 4277) (BLANCHARD, *Am.* **30**, 503). Beim Kochen von 4-Brom-1-cyan-benzol-sulfochlorid-(2) (s. u.) mit Wasser (B., *Am.* **30**, 515). Aus 5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Austausch von NH_2 gegen CN (KREIS, *A.* **286**, 382). — Sehr leicht löslich in Wasser (B.). — Wird beim Kochen mit HCl nicht verseift, beim Kochen mit Alkalien zunächst in 4-Brom-benzamid-sulfonsäure-(2), dann in 4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(2) übergeführt (B.). — $NH_4C_7H_3O_3NBrS$. Platten von sehr bitterem Geschmack. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (B.). — $NaC_7H_3O_3NBrS + 1\frac{1}{2}H_2O$ (K.; B.). Nadeln. Leicht löslich in heißem, löslich in kaltem Wasser (B.). Wird bei 130° wasserfrei (K.). — $KC_7H_3O_3NBrS + 1\frac{1}{2}H_2O$ (K.; B.). Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (B.). Wird bei 100° wasserfrei (K.). — $Cu(C_7H_3O_3NBrS)_2 + 4H_2O$. Nadeln oder Platten. Sehr leicht löslich in Wasser (B.). — $Mg(C_7H_3O_3NBrS)_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in heißem, löslich in kaltem Wasser (B.). — $Ba(C_7H_3O_3NBrS)_2 + 6H_2O$. Rechtwinckelige Platten (B.).

4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid vom Schmelzpunkt 99—100°, 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 99—100° $C_7H_3O_3Cl_2BrS = ClO_2S \cdot C_6H_3Br \cdot COCl$ oder $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2}{SO_2}>O$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf das saure Kaliumsalz der 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure (BLANCHARD, *Am.* **30**, 487). — Schwach gelbliche Krystalle. F: 99—100°. Verhält sich analog dem stabilen o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid (S. 373).

4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid vom Schmelzpunkt 89—90°, 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 89—90° $C_7H_3O_3Cl_2BrS = C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2}{SO_2}>O$ oder $ClO_2S \cdot C_6H_3Br \cdot COCl$. *B.* Durch 15-stdg. Erwärmen des neutralen Kaliumsalzes der 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure mit $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 130° (BLANCHARD, *Am.* **30**, 488). — F: 89—90°. Verhält sich analog dem labilen o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid (S. 375).

4-Brom-benzonitril-sulfochlorid-(2), 4-Brom-1-cyan-benzol-sulfochlorid-(2) $C_7H_3O_2NClBrS = ClO_2S \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen molekularer Mengen des Natrium- oder Kaliumsalzes der 4-Brom-1-cyan-benzol-sulfonsäure-(2) und PCl_5 im Ölbade auf 120°

(KREIS, *A.* **286**, 383). Durch Erhitzen gleicher Mengen [4-Brom-benzoesäure]-sulfinid (Syst. No. 4277) und PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 150° (BLANCHARD, *Am.* **30**, 515). — Spieße (aus Benzol + Petroläther), Platten (aus Ligroin). F: 82° (B.), 90° (K.). Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin (B.). — Wird beim Kochen mit Wasser in 4-Brom-1-cyan-benzol-sulfonsäure-(2), beim Erhitzen mit mäßig verd. Schwefelsäure in 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure umgewandelt (B.).

4-Brom-benzoesäure-sulfamid-(2), 4-Brom-2-sulfamid-benzoesäure $C_7H_6O_4NBrS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von [4-Brom-benzoesäure]-sulfinid (Syst. No. 4277) mit verd. wäßr. Kalilauge (BLANCHARD, *Am.* **30**, 508). — Platten. Schmilzt unscharf zwischen 192° und 197°. — Geht beim Erhitzen auf 127° in einem bedeckten Tiegel in [4-Brom-benzoesäure]-sulfinid und das Monoammoniumsalz der 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure über. Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure schnell zum Monoammoniumsalz der 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure hydrolysiert; wird dagegen beim Kochen mit verd. Alkali nicht verändert. Die Salze der 4-Brom-2-sulfamid-benzoesäure gehen beim Erhitzen über 150° in die entsprechenden Salze des [4-Brom-benzoesäure]-sulfinids über. — $NaC_7H_5O_4NBrS$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_7H_5O_4NBrS$. Rechtwinckelige Platten. Leicht löslich in Wasser. — Kupfersalz. Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $Mg(C_7H_5O_4NBrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ca(C_7H_5O_4NBrS)_2 + 2H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser. — $Sr(C_7H_5O_4NBrS)_2 + 4H_2O$. Nadeln. In Wasser leichter löslich als das Calciumsalz. — $Ba(C_7H_5O_4NBrS)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem, löslich in kaltem Wasser.

4-Brom-benzonitril-sulfamid-(2), 4-Brom-2-sulfamid-benzonitril $C_7H_5O_2N_2BrS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3Br\cdot CN$. *B.* Aus 4-Brom-1-cyan-benzol-sulfochlorid-(2) und Ammoniak (KREIS, *A.* **286**, 384). — Blättchen (aus Pyridin). Schmilzt oberhalb 250°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit verd. Natronlauge (1 Mol.-Gew. NaOH auf 1 Mol.-Gew. des Amids) entsteht [4-Brom-benzoesäure]-sulfinid $C_6H_3Br<^{CO}_{SO_2}>NH$ (Syst. No. 4277).

4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des Calciumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 90) in wäßr. Lösung mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade (HART, *Am.* **1**, 350). — *Darst.* Beim Erwärmen von 10 Tln. des Kaliumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit 22 Tln. Kaliumpermanganat und 3 Tln. KOH in 500 Tln. Wasser auf dem Wasserbade (HEDRICK, *Am.* **9**, 411; KASTLE, *Am.* **11**, 179). Aus 50 g des Kaliumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit 86 g Kaliumpermanganat in $4^1/_2$ l Wasser auf dem Wasserbade (HAUSSER, *Bl.* [3] **6**, 391). — Krystallisiert aus Alkohol wasserhaltig und schmilzt in diesem Zustande lufttrocken bei 71—72° (HAU.), 76° (TAVERNE, *R.* **25**, 63). Die im Vakuum über H_2SO_4 getrocknete Substanz enthält noch 2 H_2O; sie schmilzt beim Erhitzen unscharf bei 120—125° unter Abgabe von Wasser (HAU.). Die wasserfreie Säure zeigt den Schmelzpunkt 146° (HAU.), 147° (TAVERNE, *R.* **25**, 63). Sehr leicht löslich in Alkohol (T.). — Beim Erwärmen von 40 g des Monokaliumsalzes mit 60 g PCl_5 auf 150° entstehen das Dichlorid vom Schmelzpunkt 56—57° (S. 383) und in geringerer Menge das Dichlorid vom Schmelzpunkt 94—95° (S. 382) (REMSEN, GRAY, *Am.* **19**, 496). Erhitzt man 6 g wasserfreie 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure mit 25 g PCl_5 auf 170°, destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum und kocht das Destillat mit Wasser, so erhält man 2-Chlor-4-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 404) (T.). — $NH_4C_7H_4O_7NS$. Platten. Sehr leicht löslich in Wasser (HOLMES, *Am.* **25**, 212). — $KC_7H_4O_7NS + H_2O$ (HART; HAU.). Nadeln oder Prismen. Mäßig löslich in kaltem Wasser (HART). — $K_2C_7H_3O_7NS$. Prismen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser (HART). — $BaC_7H_3O_7NS$. Glimmerartige Täfelchen (HART). — $PbC_7H_3O_7NS + 2^1/_2H_2O$. Prismen. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in warmem Wasser (HAU.).

4-Nitro-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-methylester $C_8H_7O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (KASTLE, *Am.* **11**, 192). Durch kurzes Kochen des bei 56—57° schmelzenden Dichlorids der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure (S. 383) mit Methylalkohol (CHAMBERS, *Am.* **30**, 388; vgl. K., *Am.* **11**, 187). Beim Kochen des bei 94—95° schmelzenden Dichlorids der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure (S. 382) mit Methylalkohol (HENDERSON, *Am.* **25**, 8). — Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei 212—215° und schmilzt unter Zersetzung bei 270° (K.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methylalkohol (K.). — $NaC_8H_6O_7NS$. Platten (CH.). — $NaC_8H_6O_7NS + H_2O$. Nadeln oder Tafeln (K.). — $KC_8H_6O_7NS$ (K.; CH.). Platten (aus Wasser). Triklin (GILL, *Am.* **11**, 188). — $Cu(C_8H_6O_7NS)_2 + 8H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (K.). — $Ca(C_8H_6O_7NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (K.). — $Ba(C_8H_6O_7NS)_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Tafeln (K.; H.).

4-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff (KASTLE, *Am.* **11**, 192). Durch Kochen des bei 94—95° schmelzenden (HENDERSON, *Am.* **25**, 9; vgl. K., *Am.* **11**, 190) oder des bei 56—57° schmelzenden (CHAMBERS, *Am.* **30**, 389; vgl. K.) Dichlorids der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure mit Äthylalkohol. — Nadeln. — $KC_9H_8O_7NS + H_2O$ (K.). — $Ba(C_9H_8O_7NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (K.).

4-Nitro-benzoesäurepropylester-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-propylester $C_{10}H_{11}O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht das bei 56—57° schmelzende Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure mit Propylalkohol, bis die Lösung auf Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübt (CHAMBERS, *Am.* **30**, 390). — $KC_{10}H_{10}O_7NS$. Nadeln. — $Ba(C_{10}H_{10}O_7NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

4-Nitro-benzoesäurephenylester-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-phenylester $C_{13}H_9O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Alkoholen auf 4-Nitro-benzoesäurephenylester-sulfochlorid-(2) (CHAMBERS, *Am.* **30**, 378). — $KC_{13}H_8O_7NS$. Nadeln. — $Ba(C_{13}H_8O_7NS)_2 + 5H_2O$. Platten (aus Wasser).

4-Nitro-benzamid-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-2-sulfo-benzamid $C_7H_6O_6N_2S = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen des Ammoniumsalzes des 4-Nitro-2-sulfo-benzoylharnstoffes (s. u.) mit verd. Kalilauge (HOLMES, *Am.* **25**, 212). — $KC_7H_5O_6N_2S$. Gelbliche Platten (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Nitro-benzoylharnstoff-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-2-sulfo-benzoylharnstoff $C_8H_7O_7N_3S = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht durch Einw. der beiden Dichloride der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure (S. 382 u. 383) auf Harnstoff bei 100° und Auflösen des Reaktionsproduktes in heißem Wasser (HOLMES, *Am.* **25**, 210). — Sehr zerfließliche Masse. — $NH_4C_8H_6O_7N_3S$. Platten (aus Wasser). F: 273°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure das saure Ammoniumsalz der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure, mit Kalilauge das Kaliumsalz der 4-Nitro-benzamid-sulfonsäure-(2) (s. o.). — $NaC_8H_6O_7N_3S$. Krystallisiert in Nadeln mit $4H_2O$ bei schnellem, in Prismen mit $1H_2O$ bei langsamem Abkühlen der Lösung. — $KC_8H_6O_7N_3S + H_2O$. Blaßgelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Cu(C_8H_6O_7N_3S)_2 + 3H_2O$. Blaue Prismen. — $AgC_8H_6O_7N_3S + H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_6O_7N_3S)_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Pb(C_8H_6O_7N_3S)_2 + 5H_2O$. Prismen.

4-Nitro-benzonitril-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-1-cyan-benzol-sulfonsäure-(2) $C_7H_4O_5N_2S = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus dem bei 56—57° schmelzenden Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure (S. 383) durch Einw. von NH_3 (REMSEN, GRAY, *Am.* **19**, 496, 501). — Prismen mit $1H_2O$. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 140—150° im Krystallwasser, erstarrt aber sofort wieder. Sehr leicht löslich in Wasser. — $NH_4C_7H_3O_5N_2S + H_2O$. Nadeln. — $KC_7H_3O_5N_2S + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $AgC_7H_3O_5N_2S + H_2O$. Nadeln. — $Mg(C_7H_3O_5N_2S)_2 + 8H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_7H_3O_5N_2S)_2 + 7H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3O_5N_2S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystallwarzen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_7H_3O_5N_2S)_2 + 7H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfonsäure-(2)-methylester $C_{10}H_{11}O_7NS = CH_3\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfonsäure-(2) (s. o.) und CH_3I (KASTLE, *Am.* **11**, 194). — Prismen (aus Äther). F: 80°. Beim Kochen mit Wasser oder 1 Mol.-Gew. Kalilauge, auch beim Erhitzen mit Alkohol unter Druck wird 4-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfonsäure-(2) zurückgebildet.

4-Nitro-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(2)-äthylester $C_{10}H_{11}O_7NS = C_2H_5\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(2) (S. 380) und C_2H_5I (KASTLE, *Am.* 11, 195). — Nadeln. F: 68°. Beim Kochen mit Wasser wird Äthylalkohol abgespalten.

4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-diäthylester, 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-diäthylester $C_{11}H_{13}O_7NS = C_2H_5\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfonsäure-(2) (s. o.) und C_2H_5I (KASTLE, *Am.* **11**, 192). — Blättchen (aus Alkohol). F: 65—66°. Beim Kochen mit Wasser wird 4-Nitro-benzoesäure-äthylester-sulfonsäure-(2) zurückgebildet.

4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-diphenylester, 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-diphenylester $C_{19}H_{13}O_7NS = C_6H_5\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem bei 94° bis 95° schmelzenden Dichlorid der 4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (S. 382) und Phenol beim Erwärmen (HENDERSON, *Am.* **25**, 11; CHAMBERS, *Am.* **30**, 374) oder bei Gegenwart von Alkali (CH.). Entsteht auch aus dem bei 56—57° schmelzenden Dichlorid der 4-Nitro-

benzoesäure-sulfonsäure-(2) (S. 383) mit Phenol in Gegenwart von Alkali, wenn die Temperatur und die Alkalikonzentration nicht niedrig gehalten werden (CH.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119° (CH.), 119° (H.). Unlöslich in Wasser (H.).

4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-bis-[2-nitro-phenylester], 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-bis-[2-nitro-phenylester] $C_{19}H_{11}O_{11}N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Man schmilzt das bei 94—95° schmelzende Dichlorid der 4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2) mit 2-Nitro-phenol zusammen und erwärmt die Schmelze mit verd. Kalilauge (CHAMBERS, *Am.* **30**, 381). — Nadeln (aus Eisessig). F: 164°.

4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-bis-[4-nitro-phenylester], 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-bis-[4-nitro-phenylester] $C_{19}H_{11}O_{11}N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-phenol auf das höher- oder das niedrigerschmelzende Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure (CHAMBERS, *Am.* **30**, 382). — Nadeln. F: 152°.

4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-di-p-tolylester, 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-di-p-tolylester $C_{21}H_{17}O_7NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem bei 94—95° schmelzenden Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure und p-Kresol beim Erwärmen (HENDERSON, *Am.* **25**, 15; CHAMBERS, *Am.* **30**, 380) oder bei Gegenwart von Alkali (CH.). — Nadeln oder Platten (aus Benzol). F: 117° (H.).

4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-di-β-naphthylester, 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-di-β-naphthylester $C_{27}H_{17}O_7NS = C_{10}H_7\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Einw. von β-Naphthol auf das bei 94—95° schmelzende Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure in Alkohol bei Gegenwart von Alkali (CHAMBERS, *Am.* **30**, 383). — Nadeln (aus Eisessig). F: 134°.

4-Nitro-benzoesäuremethylester-sulfochlorid-(2) $C_8H_6O_6NClS = ClO_2S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen des bei 56—57° schmelzenden Dichlorids der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure in Methylalkohol in der Kälte (CHAMBERS, *Am.* **30**, 388; vgl. KASTLE, *Am.* **11**, 182; HENDERSON, *Am.* **25**, 10). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 82° (CH.), 90° (K.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther (K.). — Gibt bei längerem Kochen mit Alkohol 4-Nitro-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(2) (K.).

4-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfochlorid-(2) $C_9H_8O_6NClS = ClO_2S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Lösen des bei 56—57° schmelzenden Dichlorids der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure in kaltem Alkohol (CHAMBERS, *Am.* **30**, 389; vgl. KASTLE, *Am.* **11**, 183; HENDERSON, *Am.* **25**, 10). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Äther). F: 67—68° (K.), 68° (H.; CH.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther, heißem Alkohol (K.). — Beim Kochen mit Wasser wird 4-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfonsäure-(2) gebildet (K.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak entsteht [4-Nitro-benzoesäure]-sulfinid (Syst. No. 4277) (K.).

4-Nitro-benzoesäurepropylester-sulfochlorid-(2) $C_{10}H_{10}O_6NClS = ClO_2S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem bei 56—57° schmelzenden Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure und Propylalkohol (CHAMBERS, *Am.* **30**, 390). — Platten (aus Propylalkohol). F: 76°.

4-Nitro-benzoesäurephenylester-sulfochlorid-(2) $C_{13}H_8O_6NClS = ClO_2S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenol auf das bei 56—57° schmelzende Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure bei 135° (CHAMBERS, *Am.* **30**, 375). Man schmilzt das bei 56—57° schmelzende Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure mit Phenol zusammen und behandelt die Schmelze nach dem Erkalten mit verd. Kalilauge (CH.). — Lichtbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 145—147°. — Beim Kochen mit Wasser entsteht 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure und 4-Nitro-benzoesäurephenylester-sulfonsäure-(2) (S. 381). Gibt mit Barytwasser 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-diphenylester und 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure. Bei der Einw. von NH_3 entstehen [4-Nitro-benzoesäure]-sulfinid (Syst. No. 4277) und 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-diphenylester (S. 381). Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure vollkommen zu 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure verseift.

4-Nitro-benzoesäure-o-tolylester-sulfochlorid-(2) $C_{14}H_{10}O_6NClS = ClO_2S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem bei 56—57° schmelzenden Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure und o-Kresol bei 135° (CHAMBERS, *Am.* **30**, 379). Man schmilzt das bei 56—57° schmelzende Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure mit o-Kresol zusammen und behandelt die Schmelze nach dem Erkalten mit verd. Kalilauge (CH.). — Platten (aus Eisessig). F: 150°.

4-Nitro-benzoesäure-p-tolylester-sulfochlorid-(2) $C_{14}H_{10}O_6NClS = ClO_2S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem bei 56—57° schmelzenden Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure und p-Kresol bei 115° (CHAMBERS, *Am.* **30**, 380). — Nadeln oder Prismen. F: 152°.

4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid vom Schmelzpunkt 94—95°, 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 94—95° $C_7H_3O_5NCl_2S =$

$ClO_2S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$ oder $O_2N{-}C_6H_3{<}{-CCl_2 \atop -SO_2}{>}O$. *B.* Entsteht neben dem bei 56—57° schmelzenden Dichlorid beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. des Monokaliumsalzes der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im Destillierkolben auf 150° oder besser in einer Schale auf 100° (REMSEN, GRAY, *Am.* **19**, 497) bezw. auf 150° (HOLLIS, *Am.* **23**, 235, 239). — *Darst.* Man bringt das innig vermengte Gemisch von 40 g wasserfreiem Monokaliumsalz der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure mit 55 g PCl_5 in einer Schale in ein auf 150° vorgewärmtes Schwefelsäurebad. Sobald Reaktion eingetreten ist, entfernt man die Schale aus dem Bade und läßt die Reaktion ohne weiteres Erhitzen zu Ende gehen. Man läßt erkalten, gießt das ölige Produkt langsam in Eiswasser und schüttelt wiederholt mit Wasser, bis das Wasser klar bleibt und das Rohchlorid halbfest geworden ist. Man gießt dann das Wasser ab, löst das Chlorid in Chloroform, gibt Eiswasser hinzu und versetzt unter Umschütteln mit verd. wäßr. Ammoniak, bis die Flüssigkeit dauernd nach Ammoniak riecht. Man trennt die Chloroformlösung ab, filtriert und trocknet sie mit $CaCl_2$. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt das bei 94—95° schmelzende Dichlorid in reinem Zustande. Ausbeute ca. 40% der Theorie (HENDERSON, *Am.* **25**, 1). — Krystalle (aus Chloroform oder Äther). Monoklin prismatisch (KING, *Am.* **25**, 4; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 553). F: 94° (HOLL.), 94—95° (R., G.), 98° (HEND.). D: ca. 1,85 (HEND.). In Chloroform und Äther weniger löslich als das bei 56—57° schmelzende Dichlorid (R., G.). — Wird wie das bei 56—57° schmelzende Dichlorid von kaltem Wasser kaum, von heißem Wasser oder von verd. Kalilauge ziemlich leicht zersetzt (R., G.). Wird durch NH_3 weniger leicht angegriffen als das bei 56—57° schmelzende Chlorid und gibt dabei das Ammoniumsalz des [4-Nitro-benzoesäure]-sulfinids (Syst. No. 4277) (R., G., *Am.* **19**, 496). Liefert bei der Einw. von Benzol und Aluminiumchlorid und bei nachfolgender Zers. des Reaktionsproduktes mit Salzsäure 4-Nitro-benzophenon-sulfochlorid-(2) (S. 328) (HOLL.; HEND.). Bleibt mit Methylalkohol oder Äthylalkohol in der Kälte größtenteils unverändert (HEND.). Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht 4-Nitro-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(2), beim Kochen mit Äthylalkohol 4-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfonsäure-(2) (HEND.). Liefert mit einwertigen Phenolen, z. B. mit Phenol, mit o- oder p-Kresol, beim Erwärmen oder bei Gegenwart von Alkali hauptsächlich die entsprechenden Di-ester (HEND.; CHAMBERS, *Am.* **30**, 373); mit mehrwertigen Phenolen, z. B. mit Hydrochinon, Resorcin oder Pyrogallol, werden dagegen fluoresceinartige Verbindungen erhalten (HEND.; vgl. CH.). Durch Einw. von Harnstoff bei 100° und Lösen des Produktes in heißem Wasser wird das Ammoniumsalz der 4-Nitro-benzoylharnstoff-sulfonsäure-(2) (S. 381) erhalten (HOLMES, *Am.* **25**, 210).

4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid vom Schmelzpunkt 56—57°, 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 56—57° $C_7H_3O_5NCl_2S$ = $ClO_2S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$ oder $O_2N{-}C_6H_3{<}{-CCl_2 \atop -SO_2}{>}O$. *B.* s. o. bei dem bei 94—95° schmelzenden Dichlorid. — *Darst.* Man erhitzt das Dikaliumsalz der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure mit 1,5 Mol. $POCl_3$ im geschlossenen Rohr 5 Stdn. auf 135°; das erhaltene Produkt wird wiederholt mit Eiswasser gewaschen, vom Wasser abfiltriert und getrocknet. Beim Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man dann das bei 56—57° schmelzende Dichlorid in reinem Zustande; Ausbeute 50% (HOLMES, *Am.* **25**, 204). — Nadeln oder Tafeln (aus Petroläther). F: 56—57° (REMSEN, GRAY, *Am.* **19**, 499), 57° (HOLLIS, *Am.* **23**, 238). Sehr leicht löslich in Chloroform und Äther, schwer in Petroläther (R., G.). — Wird von NH_3 leicht in das Ammoniumsalz der 4-Nitro-1-cyan-benzol-sulfonsäure-(2) verwandelt (R., G.). Läßt sich durch Einw. von Benzol und Aluminiumchlorid und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure in 4-Nitro-benzophenon-sulfochlorid-(2) (S. 328) überführen (HOLLIS; vgl. HENDERSON, *Am.* **25**, 5). Liefert mit Methylalkohol in der Kälte 4-Nitro-benzoesäuremethylester-sulfochlorid-(2), in der Wärme 4-Nitro-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(2) (CHAMBERS, *Am.* **30**, 386; vgl. KASTLE, *Am.* **11**, 181; HEND.). Analog dem Methylalkohol reagieren Äthylalkohol und Propylalkohol (CH.). Liefert beim Erhitzen mit Phenol allein oder beim Behandeln mit Phenol und schwachem Alkali bei niederer Temperatur 4-Nitro-benzoesäurephenylester-sulfochlorid-(2) (S. 382), beim Behandeln mit Phenol und starkem Alkali bei höherer Temperatur 4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-diphenylester (S. 381) (CH.). Durch Einw. von Harnstoff bei 100° und Auflösen des Reaktionsproduktes in heißem Wasser wird das Ammoniumsalz der 4-Nitro-benzoylharnstoff-sulfonsäure-(2) (S. 381) erhalten (HOLMES).

4-Nitro-benzonitril-sulfochlorid-(2), 4-Nitro-1-cyan-benzol-sulfochlorid-(2) $C_7H_3O_4N_2ClS = ClO_2S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Nitro-1-cyan-benzol-sulfonsäure-(2) durch Erwärmung mit PCl_5 auf 140° (REMSEN, GRAY, *Am.* **19**, 510). — Rechtwinkelige Prismen. F: 107—108°. Löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

4-Nitro-benzoesäure-sulfamid-(2), 4-Nitro-2-sulfamid-benzoesäure $C_7H_6O_6N_2S$ = $H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt 5 g 4-Nitro-1-methyl-benzol-sulfamid-(2) in eine

kochende Lösung aus 30 g KOH, 8 g $KMnO_4$ und 150 ccm Wasser ein, schüttelt kräftig durch und gibt, wenn alles Permanganat verbraucht ist, noch so lange 3%ige Permanganatlösung hinzu, bis die Lösung bleibend grün gefärbt wird; man entfärbt dann durch Alkohol, filtriert, neutralisiert das Filtrat nahezu mit Salzsäure, engt ein, macht stark sauer und schüttelt mit Äther aus (NOYES, WILEY, *Am.* **11**, 162). — Krystallkörner (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 172°, langsamer erhitzt, bei 177°. Geht bei 177° allmählich in das entsprechende Sulfinid (Syst. No. 4277) über. Ziemlich schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Äther, leicht in Alkohol. — $AgC_7H_5O_6N_2S + {}^1/_2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $Ag_2C_7H_4O_6N_2S + H_2O$. Grüngelbes Krystallpulver. — $Ba(C_7H_5O_6N_2S)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol).

4-Nitro-benzoesäurephenylester-sulfamid-(2), 4-Nitro-2-sulfamid-benzoesäure-phenylester $C_{13}H_{10}O_6N_2S = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenol und verd. Ammoniak auf das bei 94—95° schmelzende Dichlorid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure (CHAMBERS *Am.* **30**, 384). — Prismen (aus Alkohol). F: 135°. — Wird durch verd. Alkalien, Ammoniak oder Wasser in [4-Nitro-benzoesäure]-sulfinid (Syst. No. 4277) umgewandelt.

4-Nitro-benzonitril-sulfamid-(2), 4-Nitro-1-cyan-benzol-sulfamid-(2) $C_7H_5O_4N_3S = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-benzonitril-sulfochlorid-(2) (S. 383) in Chloroform durch wäßr. Ammoniak (REMSEN, GRAY, *Am.* **19**, 510). — Rechtwinkelige Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 270°.

5-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 5-Nitro-2-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus o-Sulfo-benzoesäure mittels höchst konz. Salpetersäure (TAVERNE, *R.* **25**, 64). — Enthält exsiccatortrocken 2 Mol. Wasser, die bei 100° entweichen, schmilzt wasserhaltig bei 105°, wasserfrei bei 153°. Die wasserhaltige Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180° 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403). — $KC_7H_4O_7NS + H_2O$. Nadeln. — $BaC_7H_3O_7NS + 3H_2O$. Gelbliche Nadeln.

3.5-Dinitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 3.5-Dinitro-2-sulfo-benzoesäure $C_7H_4O_9N_2S = HO_3S\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Natriumsulfit mit der äquivalenten Menge einer mit Na_2CO_3 neutralisierten Lösung der 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) (PURGOTTI, LUNINI, *G.* **33** II, 334). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Benzoesäure-m-sulfonsäure und ihre Derivate.

Benzoesäure-sulfonsäure-(3), Benzoesäure-m-sulfonsäure, m-Sulfo-benzoesäure $C_7H_6O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoesäure und Schwefelsäureanhydrid (MITSCHERLICH, *Ann. d. Phys.* **32**, 227; *A.* **12**, 314; *Berzelius' Jahresber.* **15**, 271), neben etwas p-Säure (REMSEN, *A.* **178**, 279). Aus Benzoesäure und rauchender Schwefelsäure, neben etwas p-Säure (R.; vgl. auch DIMROTH, v. SCHMAEDEL, *B.* **40**, 2413). Erhitzt man Benzoesäure mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Mercurisulfat 45 Stdn. auf 135°, so erhält man 83% m-Sulfo-benzoesäure, daneben 12% p- und 5% o-Sulfo-benzoesäure (DIMROTH, v. SCHMAEDEL, *B.* **40**, 2413). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit konz. Schwefelsäure (OPPENHEIM, *B.* **3**, 736[1]); vgl. auch ENGELHARDT, *J.* **1864**, 350). Aus Silbersulfat und Benzoylchlorid bei 140—150° (KÄMMERER, CARIUS, *A.* **131**, 155; ADOR, OPPENHEIM, *B.* **3**, 738; KÄMMERER, *B.* **4**, 219). Aus Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (S. 324) und Salpetersäure (KAFKA, *B.* **24**, 796). Beim Erhitzen von m-Sulfamid-benzoesäureäthylester mit 90%iger Schwefelsäure (TAVERNE, *R.* **25**, 53). Beim Behandeln von m-Diazoaminobenzoesäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2236) mit einer alkoh. Lösung von SO_2 (HÜBNER, WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* **10**, 1715). — *Darst.* Man erhitzt 500 g Benzoesäure mit 1 kg rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) 5 Stdn. auf 210°, gießt dann in 2 Liter kaltes Wasser (oder Eis) und gießt die (filtrierte) Lösung in 5 Liter kochende konz. Kochsalzlösung, unter Zusatz von 150 g Kochsalz; beim Erkalten krystallisiert das saure Natriumsalz der m-Sulfo-benzoesäure; man krystallisiert es aus konz. Kochsalzlösung um (OFFERMANN, *A.* **280**, 6; vgl. BARTH, *A.* **148**, 33; ferner T., *R.* **25**, 55). — Zerfließliche Krystalle. Krystallisiert mit $2H_2O$, schmilzt wasserhaltig bei 98°; verliert das Krystallwasser bei 150°; schmilzt wasserfrei bei 141° (TAVERNE, *R.* **25**, 53). Die wasserhaltige Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther; die wasserfreie Säure ist leicht löslich in Äther (TAVERNE, *R.* **25**, 53). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 0,40(?) (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 340). — Mit der 6-fachen Menge wasserfreier

---

[1]) Hierzu vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von ELLIOTT, KLEIST, WILKINS, WEBB, *Soc.* **1926**, 1220.

Salpetersäure (T., *R.* 25, 67) oder mit Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* 106, 27) entsteht 5-Nitro-3-sulfo-benzoesäure (S. 389). Liefert mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 Benzoesäure-m-sulfochlorid (S. 386) (L., v. U., *A.* 106, 30) und mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 m-Sulfo-benzoesäure-dichlorid (S. 386) (L., v. U., *A.* 102, 250). Läßt sich durch Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. PCl_5 auf 165—170° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser in m-Chlor-benzoesäure überführen (T., *R.* 25, 60). Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxy-benzoesäure (BARTH, *A.* 148, 34; HEINTZ, *A.* 153, 330; vgl. REMSEN, *Z.* 1871, 81, 199; GRAEBE, KRAFT, *B.* 39, 2512). Beim Zusammenschmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Isophthalsäure gebildet (V. MEYER, *B.* 3, 114; ADOR, OPP., *B.* 3, 739). — $NaC_7H_5O_5S + 2H_2O$ (HÜBNER, WIESINGER, VOLLBRECHT). Triklin pinakoidal (WICKEL, *Z. Kr.* 11, 79; HLAWATSCH, *M.* 23, 1108; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 549). — $KC_7H_5O_5S + 2^1/_2H_2O$ (OTTO, *A.* 122, 155). — $KC_7H_5O_5S + 5H_2O$ (OTTO). — $AgC_7H_5O_5S$ (über H_2SO_4 getrocknet). Warzen (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* 106, 50). — $Ag_2C_7H_4O_5S + H_2O$. Krystalle (FEHLING, *A.* 27, 327), Blättchen (L., v. U., *A.* 106, 50). — $Ba(C_7H_5O_5S)_2 + 3H_2O$. Monokline (vgl. F.) Säulen oder Tafeln. Löslich in 20 Tln. Wasser von 20° (MITSCHERLICH). — $BaC_7H_4O_5S + 3H_2O$ (K., C.; OPP.). Undeutliche Krystalle; leicht löslich in Wasser (F.). — $PbC_7H_4O_5S + 2H_2O$. (F.).

Benzoesäuremethylester-m-sulfonsäure, m-Sulfo-benzoesäuremethylester (m-Sulfo-benzoe-β-methylestersäure, m-Sulfo-benzoe-b-methylestersäure; zur Bezeichnung β bezw. b vgl. WEGSCHEIDER, *M.* 16, 141; *B.* 35, 4330) $C_8H_8O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Sulfo-benzoesäure und Methylalkohol mit oder ohne HCl (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* 23, 1112). Aus dem neutralen Silbersalz und CH_3I in Methylalkohol (W., F.). Aus Benzoesäure-m-sulfochlorid (S. 386) und Methylalkohol (W., F.). Bei der Verseifung des Dimethylesters (s. u.) durch Wasser oder Methylalkohol (W., F.). — F: 65° (W., *M.* 23, 343), 65—67°; hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig in Benzol und Äther (W., F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25° k: 0,2 (?) (W., *M.* 23, 344). Durch Wasser leicht verseifbar (W., F.). — $NaC_8H_7O_5S$ (W., F.).

Benzoesäureäthylester-m-sulfonsäure, m-Sulfo-benzoesäureäthylester $C_9H_{10}O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhält das Ammoniumsalz aus m-Sulfo-benzoesäure-dichlorid und alkoh. Ammoniak (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* 102, 255; vgl. dazu WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* 23, 1108). Zur Darstellung der Benzoesäureäthylester-m-sulfonsäure (und ihrer Salze) fällt man das Ammoniumsalz mit Platinchlorid und befreit das Filtrat durch H_2S vom Platin (L., v. U.). — Scheint zu krystallisieren (L., v. U.). Löslich in Wasser (L., v. U.; W., F.). Alle Salze sind leicht löslich; erwärmt man das Ammoniumsalz mit Kalkmilch oder Barytlösung, so tritt Spaltung in Alkohol und m-Sulfo-benzoesäure ein (L., v. U.). — $NH_4C_9H_9O_5S$. Tafeln. Triklin pinakoidal (KEFERSTEIN, *A.* 106, 385; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 550). F: 185°; leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther; bei der Destillation treten H_2O, SO_2, Benzonitril und Benzoesäure auf (L., v. U.). — $NaC_9H_9O_5S + 2(?)H_2O$ (L., v. U.). — $Ba(C_9H_9O_5S)_2$ (bei 110°). Tafeln (L., v. U.).

Benzamid-m-sulfonsäure, m-Sulfo-benzamid $C_7H_7O_4NS = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von SO_3 auf Benzonitril und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (ENGELHARDT, *A.* 108, 343). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). Ziemlich löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol. — Rötet Lackmus. Zersetzt Carbonate. Beim Glühen entsteht Benzonitril. — $Ca(C_7H_6O_4NS)_2$. — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2 + 4H_2O$.

Hippursäure-m-sulfonsäure, m-Sulfo-hippursäure $C_9H_9O_6NS = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelsäureanhydrid auf Hippursäure (Bd. IX, S. 225) unter Kühlung (SCHWANERT, *A.* 112, 66). — Warzige Masse. In Wasser sehr leicht löslich. — Mit salpetriger Säure entsteht sofort m-Sulfo-benzoesäure. — $BaC_9H_7O_6NS + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. — $PbC_9H_7O_6NS + PbO$.

Benzoesäure-m-sulfonsäuremethylester (m-Sulfo-benzoe-α-methylestersäure, m-Sulfo-benzoe-a-methylestersäure; zur Bezeichnung α bezw. a vgl. WEGSCHEIDER, *M.* 16, 141; *B.* 35, 4330) $C_8H_8O_5S = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem sauren oder neutralen Silbersalz der m-Sulfo-benzoesäure durch CH_3I (bei Abwesenheit von Alkohol) (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* 23, 1114). — F: 139—140°; nicht hygroskopisch (W., F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25° k: $6,8 \times 10^{-4}$ (W., *M.* 23, 343).

Benzoesäure-m-sulfonsäure-dimethylester, m-Sulfo-benzoesäure-dimethylester $C_9H_{10}O_5S = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Sulfo-benzoesäure durch Dimethylsulfat (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* 23, 1111). — Säulen. F: 32—33°. Kp_{20}: 198—200°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol.

Benzoesäure-m-sulfonsäure-dimethylsulfat („Dimethylbenzoedischwefelsäure") $C_9H_{12}O_9S_2 = (CH_3\cdot O)_2S(:O)<^O_O>S(:O)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz erhält man, wenn man neutrales m-sulfo-benzoesaures Natrium mit 2 Mol.-Gew. H_2SO_4 versetzt, die Lösung im Wasserbade verdunstet und den Rückstand mit Methylalkohol einige Tage schüttelt; man filtriert dann vom Natriumsulfat ab, destilliert das alkoholische Filtrat ab, verdünnt den Rückstand mit dem doppelten Volumen Wasser und neutralisiert mit $BaCO_3$ (STENGEL, *A.* **218**, 264; vgl. GEUTHER, *A.* **218**, 291). — $Na_2C_9H_{10}O_9S_2$ (ST.). — $CuC_9H_{10}O_9S_2+H_2O$. Leicht löslich (ST.). — $BaC_9H_{10}O_9S_2+3^1/_2H_2O$. Tafeln. Verliert alles Krystallwasser über H_2SO_4; 100 Tle. Wasser lösen bei 21° 34,1 Tle. Salz; zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 107°, wohl aber bei 150° (ST.). — $PbC_9H_{10}O_9S_2$. Sehr leicht zersetzbar (ST.).

Benzoesäure-m-sulfonsäure-diäthylsulfat („Diäthylbenzoedischwefelsäure") $C_{11}H_{16}O_9S_2 = (C_2H_5\cdot O)_2S(:O)<^O_O>S(:O)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Analog der Dimethylbenzoedischwefelsäure (STENGEL, *A.* **218**, 259; vgl. GEUTHER, *A.* **218**, 291). — Alle Salze, außer dem Bariumsalz, sind in Wasser sehr leicht löslich (ST.). $Na_2C_{11}H_{14}O_9S_2$ (ST.). — $CuC_{11}H_{14}O_9S_2+2^1/_2H_2O$. Hellblaue Blättchen (ST.). — $BaC_{11}H_{14}O_9S_2+3^1/_2H_2O$. Drusenförmig vereinigte Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 12° 20 Tle. und bei 21° 31 Tle. Salz (ST.). — $PbC_{11}H_{14}O_9S_2+2^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht zersetzbar (ST.).

Benzoesäure-m-sulfonsäure-dipropylsulfat („Dipropylbenzoedischwefelsäure") $C_{13}H_{20}O_9S_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)_2S(:O)<^O_O>S(:O)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Analog der Dimethylbenzoedischwefelsäure (STENGEL, *A.* **218**, 259; vgl. GEUTHER, *A.* **218**, 291). — $BaC_{13}H_{18}O_9S_2+7H_2O$. Nadeln, die kein Wasser über H_2SO_4 verlieren; 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 10,8 Tle. Salz (ST., *A.* **218**, 266).

Benzoesäure-m-sulfochlorid $C_7H_5O_4ClS = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* **23**, 1118. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. m-Sulfo-benzoesäure und 1 Mol.-Gew. PCl_5 (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* **106**, 30; W., F., *M.* **23**, 1117) oder bei längerem Stehen des m-Sulfo-benzoesäure-dichlorids (s. u.) mit Wasser (L., v. U.). — Warzen (aus Äther). F: 133—134° (W., F.). Schwer löslich in Wasser (L., v. U.; W., F.), löslich in Benzol (W., F.), leicht löslich in Äther (L., v. U.).

Benzoesäuremethylester-m-sulfochlorid $C_8H_7O_4ClS = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Sulfo-benzoesäure-dichlorid durch Methylalkohol (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* **23**, 1120). — F: 63—65°.

Benzoesäure-m-sulfonsäure-dichlorid, m-Sulfo-benzoesäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_2S = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* 1 Tl. bei 100° getrocknete m-Sulfo-benzoesäure wird mit 2 Tln. PCl_5 erwärmt und das gebildete $POCl_3$ abdestilliert (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* **102**, 250; vgl. auch WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* **23**, 1119). — Gelblichbraunes dickflüssiges Öl. — Zerfällt bei der Destillation in SO_2 und m-Chlor-benzoylchlorid; alkoh. Ammoniak erzeugt das Ammoniumsalz des m-Sulfo-benzoesäure-äthylesters (S. 385); mit konz. wäßr. Ammoniak entsteht m-Sulfo-benzoesäure-diamid (L., v. U.). Mit absol. Methylalkohol erhält man neben etwas m-Sulfo-benzoesäure-methylester, Benzoesäuremethylester-m-sulfochlorid (W., F.). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 140—150° im geschlossenen Rohr wird m-Chlor-benzoylchlorid gebildet (KÄMMERER, CARIUS, *A.* **131**, 159).

Benzoesäure-m-sulfamid, m-Sulfamid-benzoesäure $C_7H_7O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von m-Sulfo-benzoesäure-diamid oder von m-Sulfamid-benzoesäure-äthylester mit konz. Kalilauge auf 100° (L., v. U., *A.* **106**, 36, 40). Bei der Oxydation von m-Toluolsulfamid (S. 94) mit $KMnO_4$ (PALMER, *Am.* **4**, 143), mit Chromsäuregemisch (P.; GRIFFIN, *Am.* **19**, 180) oder mit Kaliumferricyanid und Kalilauge (NOYES, WALKER, *Am.* **8**, 188). — Schuppen (aus heißem Wasser). Tafeln. F: 233° (G.). Schmilzt bei 237° bis 238° (korr.) bei schnellem Erhitzen; bei langsamem Erhitzen findet Zers. statt und der Schmelzpunkt sinkt auf 215° (FRAZER, *Am.* **30**, 323). Erhält man die Säure einige Zeit im Schmelzen und löst dann die Masse in Wasser, so enthält die Lösung NH_3 und m-Sulfobenzoesäure (L., v. U., *A.* **106**, 50). Kaum löslich in kaltem Wasser, mehr in Äther, leicht in Alkohol (L., v. U.). — Wird m-Sulfamid-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 erhitzt, ohne daß Destillation eintritt, so wird ein Teil der Säure in eine amorphe unlösliche Modifikation[1]) verwandelt (L., v. U., *A.* **106**, 44, 46). Wird m-Sulfamid-benzoesäure mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. PCl_5 auf 150—200° erhitzt, so entsteht das Chlorid $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$ (S. 387) (L., v. U., *A.* **106**, 41). Wird dagegen mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. destilliert, so entsteht

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von NAKASEKO, *Am.* **47**, 429.

m-Chlor-benzonitril, m-Chlor-benzoylchlorid und das Chlorid einer in Wasser leicht löslichen Säure[1]), welche mit m-Sulfamid-benzoesäure isomer zu sein scheint (L., v. U., *A.* **106**, 42). — $AgC_7H_6O_4NS$. Wasserfreie Nadeln. Schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser (G.). — $AgC_7H_6O_4NS + H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (L., v. U.). — $Ag_2C_7H_5O_4NS$. Amorpher Niederschlag (N., WA.). — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2 + 4H_2O$ (L., v. U.). — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2 + 4^1/_2H_2O$ (G.).

Benzoesäureäthylester-m-sulfamid, m-Sulfamid-benzoesäureäthylester $C_9H_{11}O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht aus dem Silbersalz der m-Sulfamid-benzoesäure und Äthyljodid oder beim Behandeln der m-Sulfamid-benzoesäure mit Alkohol und Salzsäure (L., v. U., *A.* **106**, 39). Löst man m-Sulfo-benzoesäure-dichlorid in absol. Alkohol, dampft im Wasserbade ein und löst den Rückstand in alkoh. Ammoniak, so krystallisiert aus der Lösung zunächst Salmiak, dann m-Sulfamid-benzoesäureäthylester und zuletzt das Ammoniumsalz des m-Sulfo-benzoesäureäthylesters (L., v. U., *A.* **106**, 39). — Monoklin prismatisch (KEFERSTEIN, *A.* **106**, 387; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 554). Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther, weniger in kochendem Wasser.

Benzoylchlorid-m-sulfamid, m-Sulfamid-benzoylchlorid $C_7H_6O_3NClS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. m-Sulfamid-benzoesäure mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. PCl_5, zuletzt auf 150—200° (L., v. U., *A.* **106**, 41). — Bernsteingelbes Öl. — Zerfällt bei der Destillation in m-Chlor-benzonitril, SO_2 usw. Wird von Wasser in HCl und m-Sulfamid-benzoesäure zerlegt. Mit Ammoniak entsteht m-Sulfo-benzoesäure-diamid.

Benzoesäure-m-sulfonsäure-diamid, m-Sulfo-benzoesäure-diamid $C_7H_8O_3N_2S = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus m-Sulfo-benzoesäure-dichlorid und konz. wäßr. Ammoniak (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* **102**, 253). — Krystallisiert (aus absol. Alkohol) in wasserfreien Krystallen. Das wasserhaltige Amid bildet Nadeln mit 1 H_2O; verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°; das wasserfreie Amid schmilzt bei 170° (L., v. U., *A.* **102**, 253). Leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser (L., v. U., *A.* **102**, 253). — 1 Mol.-Gew. PCl_5 wirkt beim Erwärmen auf das Amid ein und erzeugt das m-Sulfamid-benzimidchlorid (s. u.) (L., v. U., *A.* **106**, 33; vgl. WALLACH, HUTH, *B.* **9**, 427).

Benzimidchlorid-m-sulfamid, m-Sulfamid-benzimidchlorid $C_7H_7O_2N_2ClS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CCl{:}NH$. *B.* Aus m-Sulfo-benzoesäure-diamid und PCl_5 beim Erwärmen (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* **106**, 33; vgl. WALLACH, HUTH, *B.* **9**, 427). — Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von m-Chlor-benzonitril (L., v. U., *A.* **106**, 35). Bei der Destillation mit PCl_5 entsteht ebenfalls m-Chlor-benzonitril, daneben $POCl_3$ und Chlorschwefel (L., v. U., *A.* **106**, 34). Wasser und Ammoniak erzeugen Benzonitril-m-sulfamid (L., v. U., *A.* **106**, 34).

Benzonitril-m-sulfamid, m-Cyan-benzolsulfamid $C_7H_6O_2N_2S = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Man erhitzt m-Sulfo-benzoesäure-diamid mit PCl_5 und zersetzt das erhaltene Imidchlorid, $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CCl{:}NH$ mit Wasser oder NH_3 (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* **106**, 33; vgl. WALLACH, HUTH, *B.* **9**, 427). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151—152° (W., H.). Löst sich in Kali und wird beim Kochen damit in NH_3 und m-Sulfamid-benzoesäure gespalten (L., v. U.).

4-Chlor-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 4-Chlor-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_5ClS = HO_3S\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 4-Chlor-benzoesäure mit einer Lösung von krystallisierter Pyroschwefelsäure in wenig rauchender Schwefelsäure 8 Stdn. auf 120—130° (CÖLLEN, *A.* **191**, 29; ULLMANN, *Am.* **16**, 535). — Die freie Säure krystallisiert aus Wasser in Nadeln. Sie enthält 3 H_2O; in Alkohol und Äther ist sie wenig löslich (C.). Geht beim Schmelzen mit Kali nicht in eine Dioxybenzoesäure über; das Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Natriumformiat Benzoesäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure (CÖLLEN, BÖTTINGER, *B.* **9**, 1248). — $NaC_7H_4O_5ClS + 2H_2O$ (C.). — $CuC_7H_3O_5ClS + 6H_2O$ (C.). — $Ag_2C_7H_3O_5ClS + H_2O$ (C.). — $MgC_7H_3O_5ClS + 6H_2O$ (C.). — $BaC_7H_3O_5ClS + 3H_2O$. In Wasser schwer lösliche Tafeln (C.). — $ZnC_7H_3O_5ClS + 4H_2O$ (C.). — $PbC_7H_3O_5ClS + 4H_2O$. Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (C.). Enthält 5 H_2O (ULL.).

Monochlorid $C_7H_4O_4Cl_2S = HO_3S\cdot C_6H_3Cl\cdot COCl$. *B.* s. beim Dichlorid. — Nadeln (aus Äther). F: 163—167°; unlöslich in kaltem Ligroin (ULLMANN, *Am.* **16**, 541).

Dichlorid $C_7H_3O_3Cl_3S = ClO_2S\cdot C_6H_3Cl\cdot COCl$. *B.* Entsteht neben kleinen Mengen des Monochlorids $C_7H_4O_4Cl_2S$ aus 4-chlor-3-sulfo-benzoesaurem Natrium und 2 Mol.-Gew. PCl_5; man trennt die Chloride durch kaltes Ligroin (ULL., *Am.* **16**, 541). — Nadeln (aus Äther). F: 42—43°. Ziemlich löslich in kaltem Ligroin.

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von NAKASEKO, *Am.* **47**, 429.

Diamid $C_7H_7O_3N_2ClS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dichlorid und NH_3; man verjagt das überschüssige NH_3 und säuert den Rückstand mit HCl an (ULL., *Am.* **16**, 542). — Nadeln. F: 233°. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in NH_3.

6-Chlor-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 6-Chlor-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_5ClS = HO_3S \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 95) mit Chromsäuregemisch (HÜBNER, MAJERT, *B.* **6**, 792). — $KC_7H_4O_5ClS + H_2O$. Nadeln. — $BaC_7H_3O_5ClS + 2H_2O$. Warzen. — $PbC_7H_3O_5ClS + 2H_2O$. Undeutliche Warzen.

4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_5BrS = HO_3S \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 96) mit Chromsäuregemisch (HÜBNER, HÄSSELBARTH, *A.* **169**, 12). Durch Sulfurieren von p-Brom-benzoesäure, neben der 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure, von welcher sie in Form ihres schwerlöslichen Bariumsalzes getrennt wird (BÖTTINGER, *B.* 7, 1782; *A.* **191**, 14). — Die freie Säure krystallisiert; sie löst sich leicht in Wasser; beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat werden kleine Mengen Benzoesäure, Iso- und Terephthalsäure gebildet (Bö.). — $NaC_7H_4O_5BrS + 2H_2O$ (Bö.). — $KC_7H_4O_5BrS + H_2O$. Nadeln (Hü., Hä.). — $CuC_7H_3O_5BrS + 3H_2O$ (Bö.). — $Ag_2C_7H_3O_5BrS + 3H_2O$ (Bö.). — $Ba(C_7H_4O_5BrS)_2 + 4H_2O$ (Bö.). — $BaC_7H_3O_5BrS + {}^1/_2H_2O$. Blättchen (Hü., Hä.). — $BaC_7H_3O_5BrS + 3H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (Bö.). — $PbC_7H_3O_5BrS + 2H_2O$. Nadeln (Hü., Hä.). — $PbC_7H_3O_5BrS + 7H_2O$. In Wasser schwer lösliche Krystalle (Bö.).

Monoamid vom Schmelzpunkt 262° $C_7H_6O_4NBrS = HO_3S \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$ (?). *B.* Man löst das Äthylester-amid (F: 128°) in verd. heißer Natronlauge und fällt mit Salzsäure (Bö., *A.* **191**, 22, 28). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 262°.

Monoäthylester $C_9H_9O_5BrS = C_2H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus dem Monochlorid der 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure (s. u.) beim Lösen in Alkohol (Bö., *A.* **191**, 19, 28). — Blättchen. F: 84°. Löst sich in verd. Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure gefällt.

Äthylester-amid $C_9H_{10}O_4NBrS = C_2H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$ (?). *B.* Man behandelt 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure mit PCl_5 und läßt auf das entstandene Gemisch von Chloriden alkoh. Ammoniak einwirken (Bö., *A.* **191**, 22, 28). — Nadeln. F: 128°. Ziemlich schwer löslich, selbst in heißem Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser.

Monochlorid $C_7H_4O_4ClBrS = ClO_2S \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ (?). *B.* Man mengt 1 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure mit 4 Mol.-Gew. PCl_5, gießt nach beendeter Reaktion das Produkt in Wasser und wäscht das niederfallende Öl mit Wasser, wobei es bald erstarrt; zerreibt man jetzt die Masse mit trocknem Äther, so bleibt eine weiße Masse zurück, die man aus warmem Äther umkrystallisiert (Bö., *A.* **191**, 16, 28). — Nadeln, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen.

Monoamid vom Schmelzpunkt 229—230° $C_7H_6O_4NBrS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Br.CO_2H$ (?). *B.* Entsteht aus dem Chlorid der 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure und alkoh. Ammoniak (Bö., *A.* **191**, 20, 28). — Nadeln (aus Wasser). F: 229—230°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. — $Ba(C_7H_5O_4NBrS)_2 + 12H_2O$. Krystalle.

5-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 5-Brom-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_5BrS = HO_3S \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Brom-benzoesäure und SO_3 (HÜBNER, UPMANN, *Z.* **1870**, 295). Man leitet SO_3 in mit etwas rauchender Schwefelsäure angerührte m-Brom-benzoesäure und erhitzt das flüssige Produkt einige Tage auf 180° (Bö., *B.* 7, 1779). — Zerfließliche Nadeln (ROETERS VAN LENNEP, *Z.* **1871**, 67). — Durch Natriumamalgam wird leicht das Brom entzogen (Bö., *B.* 7, 1780). Liefert beim Schmelzen mit Kali 3.5-Dioxy-benzoesäure (Bd. X, S. 404) (Bö., *B.* **8**, 374). Verhalten gegen Natriumformiat: Bö., *B.* **9**, 178; vgl. *B.* **7**, 1781; *B.* **8**, 375. — Salze: R. v. L., *Z.* **1871**, 67. $NaC_7H_4O_5BrS$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. — $CuC_7H_3O_5BrS$. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2C_7H_3O_5BrS$. Nadeln. — $CaC_7H_3O_5BrS + 1^1/_2H_2O$. — $Ba(C_7H_4O_5BrS)_2 + H_2O$. Nadeln. — $BaC_7H_3O_5BrS + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol. — $PbC_7H_3O_5BrS + xH_2O$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dichlorid $C_7H_3O_3Cl_2BrS = ClO_2S \cdot C_6H_3Br \cdot COCl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Brom-3-sulfo-benzoesäure und 2 Mol.-Gew. PCl_5 unter Erwärmen (R. v. L., *Z.* **1871**, 69). — Flüssig. Wird von Zinn und Salzsäure in 5-Brom-3-mercapto-benzoesäure (Bd. X, S. 149) übergeführt (R. v. L.; vgl. HÜBNER, UPMANN, *Z.* **1870**, 295; HÜBNER, FRERICHS, *B.* **7**, 795).

6-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 6-Brom-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_5BrS = HO_3S \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 96) wird mit Chromsäuregemisch

(1 Tl. H_2SO_4, 2 Tle. $K_2Cr_2O_7$, 4 Tle. H_2O) etwa 12 Tage (bis zur Grünfärbung der Lösung) gekocht; man dampft die Lösung auf dem Wasserbad stark ein und neutralisiert dann mit $BaCO_3$; es krystallisiert nun zunächst das Bariumsalz der 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) aus, später folgt das Kaliumsalz der 6-Brom-3-sulfo-benzoesäure (HÜBNER, RETSCHY, *A.* **169**, 45). Aus 1 Tl. 2-Brom-benzoesäure mit 3 Tln. rauchender und 3 Tln. konz. Schwefelsäure (P. FISCHER, *B.* **24**, 3803). — $KC_7H_4O_5BrS + ^1/_2H_2O$. Blätter (H., R.). — $BaC_7H_3O_5BrS + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., R.). — $PbC_7H_3O_5BrS + 2H_2O$. Nadeln (H., R.).

5-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 5-Nitro-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. So formuliert auf Grund der Arbeit VAN DORSSENS (*R.* **29** [1910], 368, 375). — *B.* Beim Eintragen von trockner m-Sulfo-benzoesäure oder m-Sulfamid-benzoesäure in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Tl. konz. Salpetersäure und 2 Tln. konz. Schwefelsäure (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* **106**, 27). Aus m-Sulfo-benzoesäure mit wasserfreier Salpetersäure (TAVERNE, *R.* **25**, 67). — Krystalle mit $7H_2O$ (aus Wasser); wird bei 130° wasserfrei; schmilzt wasserhaltig bei 96°, wasserfrei bei 159,5° (T.). — $Ba(C_7H_4O_7NS)_2 + 4H_2O$. Prismatische Krystalle (L., v. U.). — $BaC_7H_3O_7NS + 1^1/_2H_2O$ (L., v. U.). — $BaC_7H_3O_7NS + 3H_2O$ (L., v. U.). — $BaC_7H_3O_7NS + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser. Wird bei 200° wasserfrei (T.).

Benzoesäure-p-sulfonsäure und ihre Derivate.

Benzoesäure-sulfonsäure-(4), Benzoesäure-p-sulfonsäure, p-Sulfo-benzoesäure $C_7H_6O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure durch elektrolytische Oxydation (ŠEBOR, *Z. El. Ch.* **9**, 371, 426) oder durch Behandeln mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure (REMSEN, *Z.* **1871**, 297; *A.* **178**, 284, 290). Bei der Oxydation von p-Sulfo-zimtsäure (S. 403) mit Chromsäure und Schwefelsäure (RUDNEW, Ж. **5**, 418; *A.* **173**, 16). Entsteht in kleiner Menge, neben m-Sulfo-benzoesäure, bei der Einw. von SO_3 oder von rauchender Schwefelsäure auf Benzoesäure (REMSEN, *Z.* **1871**, 82, 199; *A.* **178**, 279; vgl. auch HOLDERMANN, *B.* **39**, 1253; DIMROTH, v. SCHMAEDEL, *B.* **40**, 2413). p-Sulfo-benzoesäure entsteht ferner durch Erhitzen von 25 g p-Sulfamid-benzoesäure (S. 390) mit 45 g konz. Schwefelsäure und 5 g Wasser (TAVERNE, *R.* **25**, 56). Beim Behandeln von p-Diazoaminobenzoesäure (Syst. No. 2236) mit einer alkoh. SO_2-Lösung (HÜBNER, WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* **10**, 1715). p-Sulfo-benzoesäure entsteht neben o-Sulfo-benzoesäure und anderen Produkten durch mehrstündiges Erhitzen des Kaliumsalzes der m-Nitro-benzolsulfonsäure (S. 68) mit wäßr. Kaliumcyanidlösung und Eindampfen des Produkts mit konz. Salzsäure (HOLLEMAN, *R.* **24**, 200). — *Darst.* Man löst 25 g Toluol in 200 g rauchender Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, hebt etwas ungelöstes Toluol ab und fügt 160 g grobgepulvertes $K_2Cr_2O_7$ hinzu; man erwärmt das Gemisch gelinde im Wasserbade, bis die Gasentwicklung aufhört; dann neutralisiert man mit $CaCO_3$, entfernt aus der Lösung Chromsäure durch Baryt und gibt zum Filtrat genügend (aber nicht überschüssige) Schwefelsäure, um alle Basen zu binden und fällt mit starkem Alkohol K_2SO_4 aus; das Filtrat verdunstet man zur Trockne und wandelt die freie p-Sulfo-benzoesäure in das saure Bariumsalz um (REMSEN, *A.* **178**, 284). Die Lösung von 100 g Toluol in der möglichst kleinen Menge rauchender Schwefelsäure wird mit $CaCO_3$ neutralisiert und die Lösung des Calciumsalzes stark eingedampft; dann fügt man eine Lösung von 350 g $KMnO_4$ hinzu, füllt das Ganze mit Wasser bis zu 5 l auf und erwärmt die Lösung, bis sie farblos geworden ist; dann filtriert man, übersättigt die Lösung mit HCl, versetzt mit $BaCl_2$ und krystallisiert das ausgeschiedene saure Bariumsalz aus Wasser um (HART, *Am.* **1**, 342). — Nadeln mit $3H_2O$; verliert bei 130° das Krystallwasser (T.). Die wasserhaltige Säure wird beim Stehen über konz. Schwefelsäure im Vakuum wasserfrei (T.). Schmilzt wasserhaltig bei 94°, wasserfrei bei 259—260° (T.). Die wasserhaltige Säure ist nicht hygroskopisch, verwittert an der Luft und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; die wasserfreie Säure löst sich leicht in Äther (T.). Bei der Nitrierung entsteht 3-Nitro-4-sulfo-benzoesäure (S. 392) (HART; T.). Durch Erhitzen der wasserfreien p-Sulfo-benzoesäure mit PCl_5 und Behandeln des Produktes mit Kalilauge erhält man p-Chlor-benzoesäure (T.). p-Sulfo-benzoesäure geht beim Schmelzen mit Kali in p-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) über; beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat entsteht Terephthalsäure (REMSEN, *Z.* **1871**, 200; *A.* **178**, 281).

$NaC_7H_5O_5S + aq$. Enthält nach HÜBNER, WIESINGER, VOLLBRECHT 1 H_2O, nach REMSEN (*A.* **178**, 286) $2^1/_2$, nach SMILES, HARRISON (*Soc.* **121** [1922], 2023) 2 Mol. H_2O. Prismen, Nadeln oder Säulen. Triklin pinakoidal (HLAWATSCH, *M.* **23**, 1132; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 551). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (REMSEN). — $KC_7H_5O_5S + aq$. Enthält nach HOLLEMAN (*R.* **24**, 201) 2, nach KRUYT, VAN DUIN (*R.* **40** [1921], 273) 3 Mol. H_2O. — $AgC_7H_5O_5S + 1^1/_2H_2O$. Leicht löslich in kaltem Wasser (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* **23**, 1128). — $Ag_2C_7H_4O_5S$. Krystallisiert aus Wasser in weißen Warzen (W., F.). —

Calciumsalz. Amorphes Pulver, das in kaltem Wasser etwas leichter löslich ist als in heißem (REMSEN). — $Ba(C_7H_5O_5S)_2 + 3H_2O$ (REMSEN; HÜ., WIE., V.; KR., v. D.). Platte nadelförmige Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; ist auch in heißem Wasser schwerer löslich als das entsprechende m-Salz (REMSEN). — $BaC_7H_4O_5S + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (REMSEN).

Benzoesäuremethylester-p-sulfonsäure, p-Sulfo-benzoesäuremethylester (p-Sulfo-benzoe-β-methylestersäure, p-Sulfo-benzoe-b-methylestersäure; zur Bezeichnung β bezw. b vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_8H_8O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dimethylester (s. u.) durch Kochen mit Methylalkohol (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* **23**, 1130). Aus p-Sulfo-benzoesäure durch Kochen mit Methylalkohol (W., F.). Aus dem neutralen Silbersalz der p-Sulfo-benzoesäure durch Erwärmen mit CH_3I in Methylalkohol (W., F.). — F: 99—100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. — $AgC_8H_7O_5S$.

Benzoesäureäthylester-p-sulfonsäure, p-Sulfo-benzoesäureäthylester $C_9H_{10}O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung von p-Sulfo-benzoesäure (KASTLE, *Am.* **27**, 483). — $Ba(C_9H_9O_5S)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Platten (K.).

Benzonitril-p-sulfonsäure, p-Cyan-benzolsulfonsäure $C_7H_5O_3NS = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 135 g p-Sulfamid-benzoesäure (s. u.) mit 280 g PCl_5 auf 60°, dann auf 110°, 150° und zuletzt auf 200°; man kocht das Chlorid mit Wasser (REMSEN, HARTMAN, MUCKENFUSS, *Am.* **18**, 156). — Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_7H_4O_3NS$. Prismen. — $Ba(C_7H_4O_3NS)_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzoesäure-p-sulfonsäuremethylester (p-Sulfo-benzoe-α-methylestersäure, p-Sulfo-benzoe-a-methylestersäure; zur Bezeichnung α bezw. a vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_8H_8O_5S = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem sauren Silbersalz der p-Sulfo-benzoesäure durch Erwärmen mit CH_3I (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* **23**, 1129). — Krystalle (aus Äther). F: 195—196°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Äther, sehr wenig in Benzol.

Benzoesäure-p-sulfonsäure-dimethylester, p-Sulfo-benzoesäure-dimethylester $C_9H_{10}O_5S = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der p-Sulfo-benzoesäure mit Dimethylsulfat oder aus dem neutralen Silbersalz und CH_3I (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* **23**, 1126, 1128). — Blättchen (aus Äther). Triklin (?) (HLAWATSCH; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 551). F: 88—90°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Benzonitril-p-sulfochlorid, p-Cyan-benzolsulfochlorid $C_7H_4O_2NClS = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* s. o. bei p-Cyan-benzolsulfonsäure. — Prismen (aus Benzol). F: 111—112°; sublimiert in Nadeln; leicht löslich in Chloroform und Benzol; zerfällt bei 250° in SO_2 und p-Chlor-benzonitril (Bd. IX, S. 341); wird von kaltem Wasser kaum angegriffen (REMSEN, HARTMAN, MUCKENFUSS, *Am.* **18**, 158).

Benzoesäure-p-sulfamid, p-Sulfamid-benzoesäure $C_7H_7O_4NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 2 g p-Toluolsulfamid 3 Stdn. mit 20 g KOH, 50 g Kaliumferricyanid und 200 ccm Wasser (NOYES, *Am.* 7, 147). — *Darst.* Man trägt 7 Tle. p-Toluolsulfamid in ein Gemisch von 20 Tln. $K_2Cr_2O_7$ und 30 Tln. Schwefelsäure (verdünnt mit dem dreifachen Vol. Wasser) ein (REMSEN, *A.* **178**, 297). Abscheidung von p-Sulfamid-benzoesäure aus dem technisch hergestellten Rohsaccharin (Gemisch von Benzoesäuresulfinid und p-Sulfamid-benzoesäure): FAHLBERG, D. R. P. 64624; *Frdl.* **3**, 900; JAFFÉ & DARMSTAEDTER, D. R. P. 87287; *Frdl.* **4**, 1267; Staßfurter Chem. Fabrik, BARGE, D. R. P. 96106; *Frdl.* **5**, 875; *C.* **1898** I, 1223. — Flache, stark glänzende Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 280°, ohne zu schmelzen (PALMER, *Am.* **4**, 164). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, leicht in Alkohol (P.). Sehr wenig löslich in Benzol (J. & D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,56 \times 10^{-4}$ (HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3160). Salzbildung mit NaOH in wäßr. Lösung: HAN., V. — Beim 3-stdg. Erhitzen von p-Sulfamid-benzoesäure auf 285° erfolgt Umwandlung in ein Isomeres, aus dessen Lösung in Wasser das saure Ammoniumsalz der p-Sulfo-benzoesäure auskrystallisiert (REMSEN, MUCKENFUSS, *Am.* **18**, 350). Erhitzt man 8 Stdn. auf 220° und kocht das Produkt mit Wasser, so erhält man eine Verbindung $C_7H_8O_3N_2S$ (S. 391), p-Sulfo-benzoesäure, saures p-sulfo-benzoesaures Ammonium und Isosulfamidbenzoesäure (S. 391) (R., M., *Am.* **18**, 353, 361). p-Sulfamid-benzoesäure wird von SO_3 oder rauchender Salpetersäure nur in p-Sulfo-benzoesäure übergeführt, von einem Gemisch aus rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure dagegen zu 3-Nitro-4-sulfo-benzoesäure nitriert (R., *A.* **178**, 288, 303). PCl_5 erzeugt bei 60° eine Verbindung $Cl_3P:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (S. 391) und bei 150° p-Cyan-benzolsulfochlorid (R., HARTMAN, M., *Am.* **18**, 152,

156). — $AgC_7H_6O_4NS$ (WALKER bei NOYES, *Am.* 8, 182). — $Ag_2C_7H_5O_4NS$ (W.). — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2+H_2O$ (R., *A.* 178, 302; vgl. dagegen NOYES, *Am.* 7, 148). Kugelige Aggregate (R.). Leicht löslich in kaltem und in heißem Wasser (R.). — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2 + 2H_2O$. Tafeln (NOYES, *Am.* 7, 148). — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2 + 5H_2O$. Kugelige Aggregate (NOYES).

Isosulfamidbenzoesäure[1]) $C_7H_7O_4NS$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei 8-stdg. Erhitzen von p-Sulfamid-benzoesäure auf 220° (REMSEN, MUCKENFUSS, *Am.* 18, 362). — Sehr leicht löslich in Wasser. — Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert; erst beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxy-benzoesäure. Wird von Salzsäure viel schwerer (erst bei 200°) zerlegt als p-Sulfamid-benzoesäure. — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2+3H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die heiße gesättigte Lösung erstarrt völlig beim Erkalten. Verliert bei 150° nur $2H_2O$.

Verbindung $C_7H_8O_3N_2S$[1]). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei 8-stdg. Erhitzen von p-Sulfamid-benzoesäure auf 220°; man kocht das Produkt mit Wasser auf, filtriert nach dem Erkalten, löst den Niederschlag in kalter Natronlauge und fällt die filtrierte Lösung durch Salzsäure (REMSEN, MUCKENFUSS, *Am.* 18, 353). — Nicht schmelzbar. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Wird von PCl_5 oder konz. Schwefelsäure bei 200° nicht angegriffen; konz. Salzsäure spaltet bei 200° in NH_3 und saures p-sulfo-benzoesaures Ammonium. Wird von Natronlauge leicht zerlegt in 2 Mol. Ammoniak und p-Sulfo-benzoesäure.

Benzoesäureäthylester-p-sulfamid, p-Sulfamid-benzoesäureäthylester $C_9H_{11}O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die absol.-alkoh. Lösung der p-Sulfamid-benzoesäure (REMSEN, *A.* 178, 300). — Nadeln (aus Wasser). F: 110—111°; die geschmolzene und wieder erkaltete Verbindung schmilzt bei 94—95°.

Phosphorsäure-trichlorid-[4-chlorformyl-benzolsulfonylimid], Phosphorchlor-p-sulfamid-benzoylchlorid $C_7H_4O_3NCl_4SP = Cl_3P:N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g p-Sulfamid-benzoesäure mit 21 g PCl_5 auf 60°; man verjagt bei 110° das $POCl_3$, gibt zum Rückstand 200 ccm Ligroin, schüttelt gut um und gießt das Flüssige ab; der Rückstand wird mit 500 ccm Ligroin auf 70° erwärmt und warm filtriert (REMSEN, HARTMAN, MUCKENFUSS, *Am.* 18, 152). — Prismen. F: 82°. Sehr unbeständig an feuchter Luft. — Wasser erzeugt sofort p-Sulfamid-benzoesäure. Beim Erhitzen auf 200° entstehen p-Chlor-benzonitril (Bd. IX, S. 341) und p-Cyan-benzolsulfochlorid (S. 390).

Benzoesäure-p-sulfonsäure-diamid, p-Sulfo-benzoesäure-diamid $C_7H_8O_3N_2S = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von NH_3 auf p-Sulfo-benzoesäuredichlorid (erhalten aus saurem p-sulfo-benzoesaurem Ammonium durch Überführung in das neutrale Kaliumsalz und Umsetzung dieses mit PCl_5) (REMSEN, MUCKENFUSS, *Am.* 18, 357; vgl. auch FAHLBERG, LISTS Erben, D. R. P. 35717; *Frdl.* 1, 593). Aus p-Sulfamid-benzoylchlorid (erhalten aus p-sulfamid-benzoesaurem Kalium und PCl_5) und NH_3 in Äther (R., M., *Am.* 18, 359). — Nadeln (aus Wasser). F: 230°; löslich in Alkohol und Natronlauge, leicht löslich in kochendem Wasser; zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3 und p-Sulfamid-benzoesäure (S. 390) (R., M.).

Eine unschmelzbare, mit p-Sulfo-benzoesäure-diamid isomere Verbindung $C_7H_8O_3N_2S$ s. oben.

Benzonitril-p-sulfamid, p-Cyan-benzolsulfamid $C_7H_6O_2N_2S = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus p-Cyan-benzolsulfochlorid (S. 390) und wäßr. Ammoniak (REMSEN, HARTMAN, MUCKENFUSS, *Am.* 18, 159, 160). — Prismen (aus Wasser). F: 168—169°. — Gibt bei der Behandlung mit Alkali oder beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr p-Sulfamid-benzoesäure.

2-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 2-Nitro-4-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des Calciumsalzes der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 110) mit $KMnO_4$ (HART, *Am.* 1, 352). Durch Erwärmen von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) mit Ammoniumpersulfat-Lösung (BECK, D. R. P. 80165; *Frdl.* 4, 146). Beim Kochen von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) mit Salpetersäure (D: 1,35) (HOLLEMAN, *R.* 24, 208). — Nadeln. — $KC_7H_4O_7NS$. Prismatische Tafeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser (HART). — $AgC_7H_4O_7NS$. Löslich in Wasser (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* 23, 1144). — $BaC_7H_3O_7NS + 2H_2O$. Krystallkörner. Schwer löslich in kaltem Wasser (HART).

2-Nitro-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(4), 2-Nitro-4-sulfo-benzoesäure-methylester (o-Nitro-p-sulfo-benzoe-β-methylestersäure, o-Nitro-p-sulfo-benzoe-b-methylestersäure; zur Bezeichnung β und b vgl. WEGSCHEIDER, *M.* 16, 141;

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von STODDARD, *Am.* 47, 1; CHAMBERLAIN, *Am.* 47, 318, 332 und ROUILLER, *Am.* 47, 479.

B. 35, 4330) $C_8H_7O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der freien Säure durch Kochen mit Methylalkohol (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* 23, 1143). Aus dem Dimethylester (s. u.) durch Kochen mit Methylalkohol oder Wasser (W., F.). — Strahlig-krystallinische Masse mit $2H_2O$. F: 95—97°. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, sehr wenig in Benzol.

2-Nitro-benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-methylester] (o-Nitro-p-sulfo-benzoe-α-methylestersäure, o-Nitro-p-sulfo-benzoe-a-methylestersäure; zur Bezeichnung α und a vgl. WEGSCHEIDER, *M.* 16, 141; *B.* 35, 4330) $C_8H_7O_7NS = CH_3\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem sauren Silbersalz der 2-Nitro-4-sulfo-benzoesäure und CH_3I in der Kälte (W., FURCHT, *M.* 23, 1143). — F: 140—142°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Äther und heißem Benzol.

2-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(4)-dimethylester, 2-Nitro-4-sulfo-benzoesäure-dimethylester $C_9H_9O_7NS = CH_3\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der freien Säure durch Einw. von Dimethylsulfat bei 100° (WEGSCHEIDER, FURCHT, *M.* 23, 1139). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin sphenoidisch (HLAWATSCH, vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 552). F: 86—87°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und heißem Benzol.

3-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 3-Nitro-4-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Nitrierung von p-Sulfo-benzoesäure mit wasserfreier Salpetersäure (TAVERNE, *R.* 25, 69). Beim Behandeln von p-Sulfamid-benzoesäure mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (REMSEN, *A.* 178, 288, 303). — *Darst.* Man trägt 1 Tl. saures Bariumsalz der p-Sulfo-benzoesäure in ein Gemisch von 2,5 Tln. rauchender Salpetersäure und 2,5 Tln. rauchender Schwefelsäure ein, verdunstet die Flüssigkeit und neutralisiert mit $BaCO_3$ (HART, *Am.* 1, 343). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 130—131° (H.), bei 125—126° (T.), wasserfrei bei 159° (T.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, $CHCl_3$, CS_2 (H.). Die wasserhaltige Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich (T.). — Erhitzen der wasserfreien Säure mit PCl_5 auf 180—200° und Kochen des Produktes mit Wasser ergibt 3.4-Dichlor-benzoesäure und 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure (T.). — $KC_7H_4O_7NS + 1^1/_2H_2O$. Seideglänzende Nadeln, mäßig löslich in kaltem Wasser (H.). — $CuC_7H_3O_7NS + 5H_2O$. Blaugrüne Krystalle. Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$ (H.). — $CaC_7H_3O_7NS + 5H_2O$. Prismatische Krystalle, leidlich löslich in Wasser (H.). — $Ba(C_7H_4O_7NS)_2 + 6H_2O$. Prismatische Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser; löslicher als das neutrale Salz (H.). — $BaC_7H_3O_7NS + 4H_2O$. Gelbliche, konzentrisch gruppierte Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser; verliert über Schwefelsäure nahezu $3H_2O$ (H.). Verliert bei 100° $3H_2O$, wird bei 200° wasserfrei (T.).

Derivate einer Benzoesäuresulfonsäure mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.

3-Chlor-benzoesäure-sulfonsäure-(x), 3-Chlor-x-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_5ClS = HO_3S\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Man leitet die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf m-Chlor-benzoesäure, gibt zu der entstandenen dickflüssigen Masse etwas konz. Schwefelsäure hinzu und erwärmt einige Zeit gelinde; dann gießt man das Produkt in Wasser und sättigt die von der gefällten m-Chlor-benzoesäure abfiltrierte Lösung mit $PbCO_3$; das Bleisalz wird aus Wasser umkrystallisiert (OTTO, *A.* 123, 216). — Die freie Säure krystallisiert in wasserhaltigen Nadeln. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther. — Bei der Destillation mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 liefert sie ein öliges Dichlorbenzoylchlorid. — $KC_7H_4O_5ClS + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. In Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich als das neutrale Salz. — $K_2C_7H_3O_5ClS + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_7H_4O_5ClS)_2 + 3H_2O$. — $Ba(C_7H_4O_5ClS)_2 + 4H_2O$. — $BaC_7H_3O_5ClS + 2H_2O$. — $PbC_7H_3O_5ClS + 3H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich.

Diamid $C_7H_7O_3N_2ClS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem (nicht isolierten) Dichlorid mit alkoh. Ammoniak (OTTO, *A.* 123, 223). — Krystallkörner. Leicht löslich in Äther und absol. Alkohol.

Disulfonsäuren der Benzoesäure.

Benzoesäure-disulfonsäure-(2.4), 2.4-Disulfo-benzoesäure $C_7H_6O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Toluol-disulfonsäure-(2.4) mit Chromsäuregemisch (BLOMSTRAND, HAKANSSON, *B.* 5, 1088). Man gießt 24 ccm konz. Schwefelsäure in eine Lösung von 8 Tln. toluol-2.4-disulfonsaurem Kalium und 16 Tln. $K_2Cr_2O_7$ in 44 Tln. Wasser, behandelt die Lösung nacheinander mit $CaCO_3$, Barythydrat und CO_2 und dampft das letzte Filtrat nach dem Ansäuern durch Essigsäure zur Trockne ab; den Rückstand zieht man mit Alkohol

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), SO_3H (rechts oben), SO_3H (unten)]

aus, nimmt das Ungelöste in Wasser auf, fällt mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag mit H_2S und stellt aus der freien Säure das Dikaliumsalz dar (BRUNNER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **78** II, 670; *J.* **1879**, 759). Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Tl. Toluol-disulfonsäure-(2.4)-diamid (S. 205) mit 5 Tln. Kaliumpermanganat in Wasser auf dem Wasserbad und Zufügen von Salzsäure entsteht die Verbindung $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3<{CO \atop SO_2}>NH$ (Syst. No. 4333); beim Eindampfen der Mutterlauge hinterbleibt 2.4-Disulfo-benzoesäure (FAHLBERG, *Am.* **2**, 185, 188). — Krystalle (aus konz. Salzsäure). Schmilzt oberhalb 285° (F.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (F.). Geht beim Schmelzen mit Ätzkali in 2.4-Dioxy-benzoesäure und bei höherer Temperatur (über 250°) in Resorcin über (F.). — $K_2C_7H_4O_8S_2+H_2O$ (BL., H.; BR.; F.). Harte Prismen. Rhombisch (IRBY, *Am.* **2**, 189). Ziemlich schwer löslich (BR.). In heißem Wasser löslicher als in kaltem (F.). Unlöslich in Alkohol (F.). — $K_3C_7H_3O_8S_2+2H_2O$. Spröde Prismen. In Wasser sehr leicht löslich (BL., H.; BR.). — $Cu_3(C_7H_3O_8S_2)_2+9H_2O$ (über Schwefelsäure). Blaugrüne mikroskopische Krystalle, die an der Luft zerfließen (BR.). — $Ba_3(C_7H_3O_8S_2)_2+7H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich (BR.; vgl. BL., H.).

Benzoesäure-disulfonsäure-(2.4)-amid-(4), 4-Sulfamid-2-sulfo-benzoesäure $C_7H_7O_7NS_2 = (H_2N\cdot SO_2)(HO_3S)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht die Verbindung $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3<{CO \atop SO_2}>NH$ (Syst. No. 4333) 4—5 Stdn. mit verd. Salzsäure (FAHLBERG, *Am.* **2**, 193). — Krystalle. F: 165°. Äußerst leicht löslich in Wasser, viel schwerer in Salzsäure; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $KC_7H_6O_7NS_2$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser.

Benzoesäure-disulfamid-(2.4), 2.4-Disulfamid-benzoesäure $C_7H_8O_6N_2S_2 = (H_2N\cdot SO_2)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Toluol-disulfonsäure-(2.4)-diamid mit alkal. Manganatlösung sowie aus der Verbindung $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3<{CO \atop SO_2}>NH$ durch Eindampfen mit Kali (FAHLBERG, LIST, *B.* **21**, 246; vgl. FAHLBERG, *Am.* **2**, 185). — Atlasglänzende mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 182—183°, wird dann unter Bräunung wieder fest und zersetzt sich bei 250—260°; äußerst löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (F., L.). — $Cu(C_7H_7O_6N_2S_2)_2+2H_2O$. Hellblaue seideglänzende Nadeln (F., L.). — $AgC_7H_7O_6N_2S_2$. Nadeln (F., L.). — $Ca(C_7H_7O_6N_2S_2)_2$ (bei 120°). Sirup. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol (F.). — $Ba(C_7H_7O_6N_2S_2)_2+5H_2O$. Prismen (F., L.).

Benzoesäureäthylester-disulfamid-(2.4), 2.4-Disulfamid-benzoesäureäthylester $C_9H_{12}O_6N_2S_2 = (H_2N\cdot SO_2)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Verbindung $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3<{CO \atop SO_2}>NH$ (Syst. No. 4333) mit absol. Alkohol und Salzsäure (FAHLBERG, *Am.* **2**, 187). Aus 2.4-Disulfamid-benzoesäure mit absol. Alkohol und Salzsäure (F., LIST, *B.* **21**, 247). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 198—200°; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Äther (F.). Wird beim Erhitzen oder bei der Einw. von Kalilauge in Alkohol und die Verbindung $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3<{CO \atop SO_2}>NH$ zerlegt (F., L., *B.* **20**, 1602).

4-Brom-benzoesäure-disulfonsäure-(2.6), 4-Brom-2.6-disulfo-benzoesäure $C_7H_5O_8BrS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Säuren bei mehrtägigem Kochen von 4-Brom-toluol-disulfonsäure-(2.6) (S. 206) mit höchst konz. Salzpetersäure; man verdampft die Salpetersäure und neutralisiert den Rückstand mit $BaCO_3$; aus der Lösung krystallisiert zunächst das Bariumsalz (KORNATZKI, *A.* **221**, 195). — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf 150° im geschlossenen Rohr ein Chlorid [Tafeln (aus Alkohol), F: 151°], das mit konz. Ammoniak ein Amid [Prismen, schmilzt oberhalb 250°, leicht löslich in heißem Wasser und Ammoniak, schwer löslich in kaltem Wasser] gibt. — $K_3C_7H_2O_8BrS_2+H_2O$. Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol von 95°. — $Ba_3(C_7H_2O_8BrS_2)_2+12H_2O$. Gelbliche glasglänzende Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

CO_2H; HO_3S, SO_3H; Br

Benzoesäure-disulfonsäure-(3.5), 3.5-Disulfo-benzoesäure $C_7H_6O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 10 g Benzoesäure mit 20 g konz. Schwefelsäure, 15 g P_2O_5 und 15—20 g krystallisierte rrauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 250° (BARTH, SENHOFER, *A.* **159**, 217). — *Darst.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Benzoesäure mit $4^1/_2$ Tln. $70^0/_0$ Anhydrid enthaltender rauchender

CO_2H; HO_3S, SO_3H

Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 250°, Ausgießen der Mischung in flache Schalen und Abpressen auf Ton, sobald durch Wasseranziehung ein dicker Krystallbrei entstanden ist (HOHENEMSER, *B.* **35**, 2305). — Die freie Säure ist eine äußerst hygroskopische Krystallmasse; sie enthält bei 130° noch 1 H_2O (B., S., *A.* **159**, 220). — Beim Schmelzen mit Ätzkali geht sie zunächst in 5-Sulfo-3-oxy-benzoesäure (S. 413) (HOPFGARTNER, *M.* **14**, 694; vgl. B., S., *A.* **164**, 124), dann in 3.5-Dioxy-benzoesäure (Bd. X, S. 404) (B., S., *A.* **159**, 222) über. Ihr Kaliumsalz gibt beim Schmelzen mit Kaliumformiat Isophthalsäure (B., S., *A.* **159**, 228). — $K_2C_7H_4O_8S_2 + 3H_2O$. Prismen. (H., *M.* **14**, 689). — $K_3C_7H_3O_8S_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (B., S., *A.* **159**, 221). — $Cu_3(C_7H_3O_8S_2)_2 + 8^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser (B., S., *A.* **159**, 220). — $Ag_3C_7H_3O_8S_2 + 2H_2O$. Krystallinisch (B., S., *A.* **159**, 221). — $BaC_7H_4O_8S_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Eignet sich seiner Schwerlöslichkeit wegen zur Reindarstellung der 3.5-Disulfo-benzoesäure (B., S., *A.* **159**, 218). — $Ba_3(C_7H_3O_8S_2)_2 + 7H_2O$. Prismen (B., S., *A.* **159**, 219).

Dichlorid $C_7H_4O_6Cl_2S_2 = (ClO_2S)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus dem Trichlorid bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit feuchtem Äther oder bei 8—10-tägigem Stehen mit Wasser (HOPFGARTNER, *M.* **14**, 690). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 183°.

Trichlorid $C_7H_3O_5Cl_3S_2 = (ClO_2S)_2C_6H_3\cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen des neutralen Kaliumsalzes der 3.5-Disulfo-benzoesäure mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. PCl_5 auf 130° (HOPFGARTNER, *M.* **14**, 686). — F: 86,5—87°. Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in dicken Prismen. Leicht löslich in heißem Benzol. Unlöslich in Ligroin. Beim Stehen mit Wasser entsteht das Dichlorid.

Triamid $C_7H_9O_5N_3S_2 = (H_2N\cdot SO_2)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung des Trichlorids in Benzol (HOPFGARTNER, *M.* **14**, 691). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich schon bei 230° und schmilzt gegen 290°. Mäßig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Benzol.

2. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. *Sulfonsäure der Phenylessigsäure* $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 431).

Phenylessigsäure-α-sulfonsäure, α-Sulfo-α-toluylsäure $C_8H_8O_5S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz des Äthylesters entsteht beim Kochen von Phenylbromessigsäureäthylester mit einer konz. Lösung von Kaliumsulfit; entsprechend entsteht mit Ammoniumsulfitlösung das Ammoniumsalz des Äthylesters; man verseift durch Kochen mit Barytwasser (PAPILSKY, *J.* **1880**, 856). — Krystallinische zerfließliche Masse. — $K_2C_8H_6O_5S$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $CuC_8H_6O_5S$. Hellblaue Blättchen von gleicher Löslichkeit wie das Kaliumsalz. — $CaC_8H_6O_5S$. Äußerst löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $BaC_8H_6O_5S$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem. — $ZnC_8H_6O_5S$. Blättchen. Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $PbC_8H_6O_5S$. Krusten oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Phenylessigsäuremethylester-α-sulfonsäure $C_9H_{10}O_5S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von Phenylbromessigsäuremethylester mit Ammoniumsulfitlösung (PAPILSKY, *J.* **1880**, 857). — $NH_4C_9H_9O_5S$. Ist der Ammoniumverbindung des Äthylesters sehr ähnlich.

Phenylessigsäureäthylester-α-sulfonsäure $C_{10}H_{12}O_5S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel Phenylessigsäure-α-sulfonsäure. — $NH_4C_{10}H_{11}O_5S$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (PAPILSKY, *J.* **1880**, 857). — $KC_{10}H_{11}O_5S$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol (P.).

2. *Sulfonsäuren der 2-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 462).

2-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4), 4-Sulfamid-o-toluylsäure[1] $C_8H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Sulfamid-o-toluylsäure (S. 395) durch Versetzen einer Lösung von 20 g o-Xylol-sulfamid-(4) (S. 121) in 1 l Wasser und 10 g KOH mit einer Lösung von 40 g $KMnO_4$ in 3 l Wasser und nachträgliches Erwärmen im Wasserbad auf 60—70°; man trennt die beiden Sulfamide in Form ihrer Kaliumsalze, von welchen das Salz der 4-Sulfamid-o-toluylsäure in Wasser weniger löslich ist (JACOBSEN, *B.* **14**, 39). — Nadeln (aus Wasser). F: 217°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Petroläther. — Zerfällt mit Salzsäure bei 180° unter Bildung von o-Toluylsäure (Bd. IX, S. 462). Gibt beim Schmelzen mit Kali 4-Oxy-o-toluylsäure (Bd. X, S. 214). — $KC_8H_8O_4NS$. Rhomboederartige Krystalle. — Silbersalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

CO_2H / CH_3 / $SO_2\cdot NH_2$

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

2-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-o-toluylsäure $C_8H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BAUDISCH, PERKIN, *Soc.* **95**, 1883. — *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. o-Toluylsäure mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160° (JACOBSEN, WIERSS, *B.* **16**, 1959). — Langfaserige krystallinische Masse. Äußerst leicht löslich in reinem Wasser, weniger leicht in verd. Schwefelsäure (J., W.). — Liefert beim Schmelzen mit Kali 5-Oxy-o-toluylsäure (Bd. X, S. 215) (J., W.). — Bariumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J., W.).

CO_2H, CH_3, HO_3S

2-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(5), 5-Sulfamid-o-toluylsäure $C_8H_9O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel 4-Sulfamid-o-toluylsäure. — Nadeln. F: 243° (JACOBSEN, *B.* **14**, 40). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast gar nicht in $CHCl_3$ und Petroläther; in heißem Wasser erheblich weniger löslich als die 4-Sulfamid-o-toluylsäure (J.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° o-Toluylsäure (J.). Geht beim Schmelzen mit Kali in 5-Oxy-o-toluylsäure (Bd. X, S. 215) über (J.). — Kupfersalz. Tafeln (J.). — Silbersalz. Prismen (J.).

2-Methyl-benzoesäure-disulfonsäure-(3.5), 3.5-Disulfo-o-toluylsäure $C_8H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von o-Toluylsäure mit 4 Tln. krystallisierter Pyroschwefelsäure auf 170° (JACOBSEN, WIERSS, *B.* **16**, 1960). — — Nadeln. Äußerst löslich in Wasser. — Liefert beim Schmelzen mit Kali Kresorsellinsäure (Bd. X, S. 412). — Bariumsalz. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser.

CO_2H, CH_3, HO_3S, SO_3H

3. ***Sulfonsäuren der 3-Methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 475).

3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-m-toluylsäure[1] $C_8H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der als Hauptprodukt entstehenden 5-Sulfo-m-toluylsäure und der 6-Sulfo-m-toluylsäure, beim Erhitzen von m-Toluylsäure mit konz. Schwefelsäure auf 180°; aus der schwefelsauren Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser und Stehenlassen die rohe 5-Sulfonsäure (gemischt mit etwas 4-Sulfonsäure) krystallinisch ausgeschieden; man neutralisiert das Filtrat mit Kalk, filtriert vom Gips ab und führt die in Lösung befindlichen Calciumsalze durch Kaliumcarbonat in die Kaliumsalze über; beim fraktionierten Einengen der erhaltenen Lösung scheidet sich zunächst das Kaliumsalz der 6-Sulfonsäure und dann das Kaliumsalz der 4-Sulfonsäure aus (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1891, 1893, 1895). — Liefert beim Schmelzen mit KOH 4-Oxy-m-toluylsäure (Bd. X, S. 225).

CO_2H, CH_3, SO_3H

3-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4), 4-Sulfamid-m-toluylsäure $C_8H_9O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von m-Xylol-sulfamid-(4) (S. 123) mit Chromsäuregemisch (REMSEN, ILES, *B.* **10**, 1044; **11**, 889, 1327; *Am.* **1**, 41; JACOBSEN, *B.* **11**, 895). Durch vorsichtige Oxydation von m-Xylol-sulfamid-(4) mit Kaliumpermanganat (J., *B.* **11**, 899). — *Darst.* In ein kaltes Gemisch von 141 g $K_2Cr_2O_7$ und 213 g H_2SO_4 (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) trägt man 22 g m-Xylol-sulfamid-(4) ein und erhält das Gemenge 1 Stde. lang im Sieden (COALE, REMSEN, *Am.* **3**, 205). — Nadeln (aus Wasser). F: 254° (korr.) (J., *B.* **11**, 896), 254,5—255° (korr.) (RE., IL., *B.* **11**, 1327; *Am.* **1**, 44). 100 Tle. Wasser von 15° lösen nicht ganz 2 Tle. des Amids; reichlicher löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther (J., *B.* **11**, 896), unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (RE., IL., *Am.* **1**, 44). — Oxydiert man 1 g 4-Sulfamid-m-toluylsäure mit 5 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser auf dem Wasserbade, engt die filtrierte Lösung ein und säuert mit wenig Salzsäure an, so erhält man das saure Kaliumsalz der 4-Sulfo-isophthalsäure (S. 407) (RE., IL., *Am.* **1**, 122; CO., RE., *Am.* **3**, 206). Oxydiert man 5 g 4-Sulfamid-m-toluylsäure mit 20 g Kaliumpermanganat in 190 ccm Wasser und 10 ccm Kalilauge, enthaltend 2,3 g KOH, auf dem Wasserbade, engt die filtrierte Lösung ein und säuert mit Salzsäure an, so erhält man das Isophthalsäure-sulfinid $HO_2C\cdot C_6H_3{<}{CO \atop SO_2}{>}NH$ (Syst. No. 4330) (CO., RE., *B.* **12**, 1437; *Am.* **3**, 209; vgl. J., *B.* **13**, 1554). 4-Sulfamid-m-toluylsäure liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 230° m-Toluylsäure (J., *B.* **14**, 2349). Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali 4-Oxy-m-toluylsäure (Bd. X, S. 225) (J., *B.* **11**, 897; RE., IL., *B.* **11**, 890; *Am.* **1**, 48). Das Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Natriumformiat Methyl-terephthalsäure (Bd. IX, S. 863) (RE., IL., *B.* **11**, 890; *Am.* **1**, 119). — $AgC_8H_8O_4NS$. Nadeln. (aus Wasser) (RE., IL., *Am.* **1**, 45). — $Ca(C_8H_8O_4NS)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (RE., IL., *Am.* **1**, 44). — $Ba(C_8H_8O_4NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (J., *B.* **11**, 896). — $Ba(C_8H_8O_4NS)_2 + 5H_2O$. Nadeln (RE., IL., *Am.* **1**, 44).

---

[1]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

6-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure $C_8H_7O_7NS = HO_3S \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) (S. 125) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zunächst bei Zimmertemperatur und dann unter Erwärmen bis fast zum Sieden, neben 4-Nitro-6-sulfo-m-toluylsäure (s. u.) und 6-Nitro-4-sulfo-isophthalsäure (S. 407); man filtriert und engt das Filtrat zur Krystallisation ein; hierbei scheidet sich zunächst das saure Kaliumsalz der 4-Nitro-6-sulfo-m-toluylsäure und dann das saure Kaliumsalz der 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure ab; aus den Mutterlaugen des letzteren wird durch Ansäuern das Monokaliumsalz der 6-Nitro-4-sulfo-isophthalsäure erhalten (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **31**, 406, 409). — Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; schmilzt wasserhaltig bei 34—37°, verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 150,7° (korr.); sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 1058). — $(NH_4)_2C_8H_5O_7NS$. Nadeln (K., H.). — $NaC_8H_6O_7NS + 4H_2O$. Prismen (K., H.). — $Na_2C_8H_5O_7NS + 3H_2O$. Fast farblose Platten (K., H.). — $KC_8H_6O_7NS + H_2O$. Gelbliche Prismen (aus Wasser) (K., B.). Platten; löslich in Wasser, sonst unlöslich (K., H.). — $K_2C_8H_5O_7NS + H_2O$. Gelbe prismatische Platten. Leichter löslich in Wasser als das saure Kaliumsalz (K., H.). — $CuC_8H_5O_7NS$. Hellblaue Nadeln. Löslich in Wasser (K., H.). — $Ag_2C_8H_5O_7NS$. Nadeln (K., H.). — $MgC_8H_5O_7NS + 4H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (K., H.). — $Ca(C_8H_6O_7NS)_2 + H_2O$. Platten (aus warmen konz. Lösungen), gelbe viereckige Platten (aus kalten verd. Lösungen) (K., H.). — $CaC_8H_5O_7NS + 2H_2O$. Hellgelbe Prismen (K., H.). — $Sr(C_8H_6O_7NS)_2 + H_2O$. Farblose Platten (aus warmen konz. Lösungen), gelbe Oktaeder (?) (aus kalten verd. Lösungen) (K., H.). — $SrC_8H_5O_7NS$. Nadeln (K., H.). — $Ba(C_8H_6O_7NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln (K., H.). — $BaC_8H_5O_7NS + 2H_2O$. Hellgelbe Prismen (K., H.). — $ZnC_8H_5O_7NS + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (K., H.). — $PbC_8H_5O_7NS + 2H_2O$. Platten (K., H.).

Dimethylester $C_{10}H_{11}O_7NS = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dichlorid der 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure (s. u.) und methylalkoholischem Natriummethylat (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 1059). — Weiße Fasern. Verkohlt, ohne zu schmelzen, bei 302—305°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, CCl_4, Benzol und Ligroin.

Dichlorid $C_8H_5O_5Cl_2S = ClO_2S \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus dem sauren Kaliumsalz der 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure und PCl_5 (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 1058). — Prismatische Platten (aus CCl_4 und Chloroform). F: 90,2° (korr.); leicht löslich in Chloroform und Äther, schwer in CCl_4 und Benzol. — Liefert beim 4-stdg. Kochen mit Wasser 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure.

Diamid $C_8H_9O_5N_3S = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen der Chloroformlösung des Dichlorids der 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure mit Ammoniak (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 1059). — Prismatische Platten (aus 50%igem Alkohol). F: 273—274°. Löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Wasser.

3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-m-toluylsäure $C_8H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel 4-Sulfo-m-toluylsäure. — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 110° (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1891, 1895). — Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali 5-Oxy-m-toluylsäure (Bd. X, S. 227) (JACOBSEN, *B.* **14**, 2357; M., P.). — $NaC_8H_7O_5S + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (M., P.). — $Ba(C_8H_7O_5S)_2 + 7H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (M., P.).

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H, HO_3S, CH_3]

3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6), 6-Sulfo-m-toluylsäure $C_8H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel 4-Sulfo-m-toluylsäure. — Liefert beim Schmelzen mit Kali α-Kresotinsäure (Bd. X, S. 227) (JACOBSEN, *B.* **14**, 2356; MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1891, 1894).

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H, HO_3S, CH_3]

4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6), 4-Nitro-6-sulfo-m-toluylsäure $C_8H_7O_7NS = HO_3S \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure. Nadeln. — Das Kaliumsalz gibt mit PCl_5 in Gegenwart von $POCl_3$ zwei Chloride, von welchen das eine bei 93°, das andere bei 133° (korr.) schmilzt (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **31**, 408). — $K_2C_8H_5O_7NS$. Platten oder Nadeln. — $Ag_2C_8H_5O_7NS$. Nadeln. — $Ba(C_8H_6O_7NS)_2 + 2H_2O$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser, das etwas HCl enthält). — $BaC_8H_5O_7NS$. Krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser; löslich in Säuren.

Dinitro-sulfo-m-toluylsäure unbekannter Stellung $C_8H_6O_9N_2S = HO_3S \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt eine Lösung des Kaliumsalzes der 2.6-Dinitro-m-xylol-

sulfonsäure-(4) (S. 126) 3 Wochen lang mit verd. alkal. $KMnO_4$-Lösung bei Zimmertemperatur stehen (KARSLAKE, MORGAN, *Am. Soc.* **30**, 830). — $KC_8H_5O_9N_2S + H_2O$. — $SrC_8H_4O_9N_2S$. Fast weiße, quadratische Krystalle. — $Ba(C_8H_5O_9N_2S)_2 + 3H_2O$. Gelbe Platten. — $BaC_8H_4O_9N_2S$. Hellgelbe Platten.

4. ***Sulfonsäuren der 4-Methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 483).

4-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-p-toluylsäure[1] $C_8H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Thiothymol (Bd. VI, S. 543) mit Salpetersäure (D: 1,2) (FITTICA, *A.* **172**, 329). Das Nitril (s. u.) entsteht aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) durch Austausch von NH_2 gegen CN (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 48583; *Frdl.* **2**, 542). Das saure Ammoniumsalz der 2-Sulfo-p-toluylsäure entsteht, wenn man das aus 2-Sulfamid-p-toluylsäure (s. u.) durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt erhältliche [p-Toluylsäure]-sulfinid $CH_3 \cdot C_6H_3 < {CO \atop SO_2} > NH$ (Syst. No. 4278) mit verd. Salzsäure kocht (RANDALL, *Am.* **13**, 258) oder auf dem Wasserbade eindampft (WEBER, *B.* **25**, 1741). — Krystallisiert mit $3H_2O$ (WE.), $3^1/_2 H_2O$ (RA.). Wird bei 135—140° wasserfrei und schmilzt dann bei 158° (RA.), 181—182° (WE.), 190° (FI.). Löslich in Wasser (RA.); schwer löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol (WE.). — Liefert beim Schmelzen mit Kali m-Kresotinsäure (Bd. X, S. 233) (WE.). Bei 40 Minuten langem Erhitzen von saurem 2-sulfo-p-toluylsaurem Ammonium mit 1 Mol.-Gew. Resorcin auf 185° entsteht das Ammoniumsalz der 2'.4'-Dioxy-4-methyl-benzophenon-sulfonsäure-(2) (S. 350) (JONES, *Am.* **17**, 556). Über Produkte, die beim Erhitzen von 2-Sulfo-p-toluylsäure mit 2 bis 8 Mol. Resorcin erhalten wurden, vgl. LYMAN, *Am.* **16**, 519; Jo. Kondensation mit Phenol, Brenzcatechin, Orcin, Hydrochinon und Pyrogallol: L., *Am.* **16**, 513. — 2-Sulfo-p-toluylsäure wird von Acetylchlorid in das innere Anhydrid $CH_3 \cdot C_6H_3 < {CO \atop SO_2} > O$ (Syst. No. 2742) übergeführt (WE.). — $NH_4C_8H_7O_5S$ (WE.; RA.). Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure und Ammoniak (WE.). — $(NH_4)_2C_8H_6O_5S + 2^1/_2H_2O$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (RA.). — $KC_8H_7O_5S$. Prismen (aus Wasser) (RA.). — $K_2C_8H_6O_5S + xH_2O$. Äußerst löslich in Wasser (RA.). — $Ag_2C_8H_6O_5S + 1^1/_2H_2O$. Krystalle (RA.). — $Ca(C_8H_7O_5S)_2 + 4H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (RA.). — $CaC_8H_6O_5S + H_2O$. Prismen. Verliert das Krystallwasser erst bei 255—260° (RA.). — $Ba(C_8H_7O_5S)_2 + 4H_2O$. Nadeln (RA.). — $BaC_8H_6O_5S$. Nadeln (RA.).

(Formel: Benzolring mit CO_2H oben, SO_3H in 2-Stellung, CH_3 unten.)

4-Methyl-benzamid-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-p-toluylsäureamid $C_8H_9O_4NS = HO_3S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung des inneren Anhydrids der 2-Sulfo-p-toluylsäure $CH_3 \cdot C_6H_3 < {CO \atop SO_2} > O$ (Syst. No. 2742) in Benzol (WEBER, *B.* **25**, 1742). — Krystalle mit $1H_2O$. F: 186°. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — $NH_4C_8H_8O_4NS$. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. — $AgC_8H_8O_4NS + H_2O$. Krystallschuppen. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

4-Methyl-benzonitril-sulfonsäure-(2), 4-Cyan-toluol-sulfonsäure-(3) $C_8H_7O_3NS = HO_3S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Kaliumkupfercyanür (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 48583; *Frdl.* **2**, 542). — Kaliumsalz. Krystallwasserhaltige gelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid, 2-Sulfo-p-toluylsäure-dichlorid $C_8H_6O_3Cl_2S = ClO_2S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf das saure Ammoniumsalz der 2-Sulfo-p-toluylsäure (RANDALL, *Am.* **13**, 261). — Krystalle (aus Petroläther). F: 59°. Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Wasser 2-Sulfo-p-toluylsäure.

4-Methyl-benzonitril-sulfochlorid-(2), 4-Cyan-toluol-sulfochlorid-(3) $C_8H_6O_2NClS = ClO_2S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus dem entwässerten Kaliumsalz der 4-Cyan-toluol-sulfonsäure-(3) (s. o.) und PCl_5 bei 100° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 48583; *Frdl.* **2**, 542). — Blättchen (aus Ligroin). F: 67°. — Liefert mit Ammoniak 4-Cyan-toluol-sulfamid-(3) (S. 398).

4-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(2), 2-Sulfamid-p-toluylsäure $C_8H_9O_4NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim 14—15-stdg. Kochen von 4-Cyan-toluol-sulfamid-(3) (S. 398) mit überschüssigem Alkali (B. A. S. F., D. R. P. 48583; *Frdl.* **2**, 544). Beim Kochen von [p-Toluylsäure]-sulfinid $CH_3 \cdot C_6H_3 < {CO \atop SO_2} > NH$ mit Wasser (WEBER, *B.* **25**, 1739). —

[1]) Bezifferung der p-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

Krystalle aus (Wasser). F: 181° (B. A. S. F.), 185° (W.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Benzol (W.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt [p-Toluylsäure]-sulfinid (B. A. S. F.; W.). Liefert bei der Oxydation je nach den Bedingungen Sulfoterephthalsäure (S. 408) oder Terephthalsäure-sulfinid $HO_2C\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>NH$ (Syst. No. 4330) (WE.). — $AgC_8H_8O_4NS$. Rosetten (aus Alkohol und Wasser) (W.). — $Ba(C_8H_8O_4NS)_2 + 2H_2O$. Rosetten (aus Wasser) (W.).

4-Methyl-benzoesäuremethylester-sulfamid-(2), 2-Sulfamid-p-toluylsäure-methylester $C_9H_{11}O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (WEBER, *B.* **25**, 1740).

4-Methyl-benzoesäureäthylester-sulfamid-(2), 2-Sulfamid-p-toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung der 2-Sulfamid-p-toluylsäure in Alkohol (WEBER, *B.* **25**, 1740). Aus dem Silbersalz der 2-Sulfamid-p-toluylsäure und Äthyljodid bei 120° (W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Äther und Wasser.

4-Methyl-benzonitril-sulfamid-(2), 4-Cyan-toluol-sulfamid-(3) $C_8H_8O_2N_2S = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Übergießen von 4-Cyan-toluol-sulfochlorid-(3) mit $20^0/_0$igem wäßr. Ammoniak unter Kühlung und nachfolgendes mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 48583; *Frdl.* **2**, 542). — Blättchen (aus Pyridin). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol; löslich in alkalihaltigem Wasser. — Läßt sich durch Verseifen mit Alkali und nachfolgendes Ansäuern in [p-Toluylsäure]-sulfinid überführen; bei Anwendung eines großen Überschusses an Ätzalkali und 14—15-stdg. Kochen entsteht 2-Sulfamid-p-toluylsäure (S. 397).

4-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-p-toluylsäure $C_8H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Thiocarvacrol (Bd. VI, S. 532) (FLESCH, *B.* **6**, 480; BECHLER, *J. pr.* [2] **8**, 170) oder Dicarvacryldisulfid (Bd. VI, S. 532) (FL.) mit Salpetersäure. Beim Erhitzen von p-Toluylsäure mit der 4-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf 150—160° (WEINREICH, *B.* **20**, 981). Bei 8-stdg. Erhitzen von 200 g p-Toluylsäure mit 500 ccm Schwefelsäuremonohydrat auf 150° (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **93**, 1419). Beim Überleiten von SO_3 über fein zerriebene p-Toluylsäure (FISCHLI, *B.* **12**, 616). Beim Behandeln von p-Xylol-eso-sulfonsäure (S. 127) in alkal. Lösung mit einer wäßr. Lösung von $KMnO_4$ (REMSEN, EMERSON, *Am.* **8**, 264). Bei der Oxydation von p-Xylol-eso-sulfonsäure mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (RE., KUHARA, *Am.* **2**, 414). Bei der Oxydation von Cymol-sulfonsäure-(2) (S. 140) mit Chromsäuregemisch (RE., BURNEY, *Am.* **2**, 411) oder mit Salpetersäure (R. MEYER, BAUR, *A.* **220**, 18). — Krystallisiert aus Eisessig mit 1 H_2O, aus Wasser in Nadeln mit 3 H_2O (MEL., PER.). — Das Dikaliumsalz gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Sulfoterephthalsäure (RE., BUR.; RE., KU.). Liefert beim Schmelzen mit Kali 3-Oxy-p-toluylsäure (Bd. X, S. 237) (FL.; WEI.; MEL., PER.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 190° p-Toluylsäure (R. MEY., BAUR). — $KC_8H_7O_5S + 2H_2O$. Nadeln (RE., BUR.). — $KC_8H_7O_5S + 3H_2O$. Prismen (FI.). — $K_2C_8H_6O_5S + 1^1/_2H_2O$. Undeutliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (R. MEY., BAUR). — $Ag_2C_8H_6O_5S + H_2O$ (FI.; R. MEY., BAUR). — $MgC_8H_6O_5S + 3H_2O$. Nadeln (BECH.). — $MgC_8H_6O_5S + 7H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (FI.; R. MEY., BAUR). — $Ba(C_8H_7O_5S)_2 + 3H_2O$. Sehr leicht löslich (FI.) — $Ba(C_8H_7O_5S)_2 + 4H_2O$ (R. MEY., BAUR). — $Ba(C_8H_7O_5S)_2 + 5H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser (MEL., PER.). — $PbC_8H_6O_5S + H_2O$ (BECH.). — $PbC_8H_6O_5S + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (FI.). — $PbC_8H_6O_5S + 3^1/_2H_2O$ (R. MEY., BAUR).

(Formel: Benzolring mit CO_2H oben, SO_3H rechts, CH_3 unten)

4-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(3), 3-Sulfamid-p-toluylsäure $C_8H_9O_4NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p-Xylol-eso-sulfonsäure-amid (S. 127) (ILES, REMSEN, *B.* **11**, 230; *Am.* **2**, 50) oder von Cymol-sulfonsäure-(2)-amid (S. 141) (HALL, REMSEN, *B.* **12**, 1433; *Am.* **2**, 53) mit Chromsäuregemisch. — Nadeln (aus Wasser). F: 267° (I., R.). Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (I., R.). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 220° unter Abscheidung von p-Toluylsäure (I., R.). Geht beim Schmelzen mit Kali in 3-Oxy-p-toluylsäure (Bd. X S. 237) und dann in Oxy-terephthalsäure (Bd. X, S. 505) über (H., R.). Kaliumpermanganat oxydiert 3-Sulfamid-p-toluylsäure zu Sulfoterephthalsäure (S. 408) und das Kaliumsalz zum Kaliumsalz des Terephthalsäure-sulfinids (Syst. No. 4330) (H., R.; vgl. NOYES, WALKER, *Am.* **9**, 97). — $Ca(C_8H_8O_4NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (I., R.). — $Ba(C_8H_8O_4NS)_2 + 2H_2O$ Nadeln Leicht löslich in Wasser (I., R.). — $Mn(C_8H_8O_4NS)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (I., R.).

4-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3)-diamid, 3-Sulfo-4-methyl-benzoesäure-diamid $C_8H_{10}O_3N_2S = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Sulfo-p-toluylsäure durch

aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und mit Ammoniak (FISCHLI, *B.* **12**, 618; R. MEYER, BAUR, *A.* **200**, 20). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Wird bei 160° wasserfrei (FI.; R. M., B.). F: 228° (FI.), 218° (R. M., B.).

4-Methyl-benzoesäure-disulfonsäure-(3.5), 3.5-Disulfo-p-toluylsäure $C_8H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von p-Toluylsäure mit krystallisierter Schwefelsäure und P_2O_5 im geschlossenen Rohr auf 250° (WEINREICH, *B.* **20**, 982) — Beim Schmelzen mit Kali entsteht 3.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 423). — $BaC_8H_6O_8S_2 + 5H_2O$. Krystalle.

CO_2H / HO_3S-⟨ ⟩-SO_3H / CH_3

4-Methyl-benzoesäure-disulfamid-(3.5) (?), 3.5-Disulfamid-p-toluylsäure (?) $C_8H_{10}O_6N_2S_2 = (H_2N\cdot SO_2)_2\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 20 g p-Xylol-disulfonsäure-(2.6) (?)-diamid (S. 210) mit 48 g $KMnO_4$, 10 g KOH und 2,5 l H_2O auf dem Wasserbad (HOLMES, *Am.* **13**, 380). — Baumförmige Gebilde mit 1 Mol. Krystallwasser. Wird bei 105° wasserfrei. F: 272°. — $KC_8H_9O_6N_2S_2 + 2H_2O$. — $AgC_8H_9O_6N_2S_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_8H_9O_6N_2S_2)_2 + 5H_2O$. Äußerst löslich in Wasser. — $Pb(C_8H_9O_6N_2S_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln.

3. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_9H_{10}O_2$.

1. ***Sulfonsäuren der β-Phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 508).

β-[3-Sulfo-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-m-sulfonsäure, m-Sulfo-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-3-sulfo-hydrozimtsäure (s. u.) durch Behandeln mit Natriumamalgam (GÖRING, *C.* **1877**, 794, 813; *J.* **1877**, 860). — Das Natriumsalz gibt beim Schmelzen mit Ätzkali zunächst m-Oxy-hydrozimtsäure (Bd. X, S. 244), dann m-Oxy-benzoesäure (BRAUNSTEIN, Inaug.-Diss. [Zürich 1876], S. 33, 39; *B.* **15**, 2051; Gö.). — $Ba(C_9H_9O_5S)_2 + 5H_2O$. *Tafeln (Gö.). Triklin* (HAUSHOFER, *J.* **1877**, 860; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 593).

4-Brom-hydrozimtsäure-sulfonsäure-(3), 4-Brom-3-sulfo-hydrozimtsäure $C_9H_9O_5BrS = HO_3S\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 6-Brom-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 362) (vgl. v. MÜLLER, RHODE, *B.* **23**, 1892), wenn man allmählich 1 Tl. 4-Brom-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 515) in 3 Tle. höchstens 60° warme rauchende Schwefelsäure einträgt und 12 Stdn. stehen läßt; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Brom-hydrindon aus; aus der von diesem abfiltrierten Lösung erhält man durch Einengen die Sulfonsäure (GÖRING, *J.* **1877**, 859). — Tafeln mit $2^1/_2H_2O$. Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFER, *J.* **1877**, 859; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 593). Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$ (Gö.). — Wird von Natriumamalgam zu m-Sulfo-hydrozimtsäure (s. o.) reduziert (Gö.). — $NaC_9H_8O_5BrS + 3H_2O$ (Gö.). — $Ag_2C_9H_7O_5BrS$ (Gö.). — $Ca(C_9H_8O_5BrS)_2 + 8H_2O$. Tafeln (Gö.). Monoklin prismatisch (H.). — $CaC_9H_7O_5BrS + 3H_2O$. Nadeln (Gö.). — $Ba(C_9H_8O_5BrS)_2 + 8H_2O$. Krystalle (Gö.). Triklin pinakoidal (H.).

α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-p-sulfonsäure, α.β-Dibrom-p-sulfo-hydrozimtsäure $C_9H_8O_5Br_2S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Brom auf p-Sulfo-zimtsäure (S. 403) in wäßr. Lösung (MOORE, *Am. Soc.* **25**, 624). — Krystallisiert aus Wasser mit $2H_2O$. Gibt bei 110° noch nicht alles Krystallwasser ab. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 53—57 Tle. — $NaC_9H_7O_5Br_2S + 3H_2O$. Krystallpulver. — $Na_2C_9H_6O_5Br_2S + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_7O_5Br_2S)_2 + 2H_2O$. Blaßgrüne warzige Aggregate (aus Wasser). — $Ba(C_9H_7O_5Br_2S)_2 + 4H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen 2,7 Tle.

Diamid $C_9H_{10}O_3N_2Br_2S = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α.β-Dibrom-p-sulfo-hydrozimtsäure oder ihren Salzen durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5 und von verd. Ammoniak (MOORE, *Am. Soc.* **25**, 625). — Säulen (aus Wasser). F: 208°. Zersetzt sich wenig oberhalb des Schmelzpunktes unter Entwicklung von Brom.

β-Phenyl-propionsäure-α oder β-sulfonsäure, Hydrozimtsäure-α oder β-sulfonsäure, α oder β-Sulfo-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_5S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht beim Kochen von Zimtsäure mit einer Lösung von Natriumdisulfit (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1079). Das Dikaliumsalz entsteht beim Kochen von Zimtsäure mit einer Lösung von Kaliumsulfit (VALET, *A.* **154**, 63). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (V.). — Bleibt beim Kochen mit verd.

Schwefelsäure oder konz. Salzsäure unverändert (V.). Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Zimtsäure und schweflige Säure (V.). Wird von Chromsäuregemisch nur langsam oxydiert (V.). Konz. Salpetersäure wirkt nitrierend (V.). — $Na_2C_9H_8O_5S$. Sehr wenig löslich in Alkohol (L.). — $KC_9H_9O_5S$. Nadeln. Löslich in 25,9 Tln. Wasser von 15°; fast unlöslich in kaltem Alkohol; zersetzt sich beim Schmelzen (V.). — $K_2C_9H_8O_5S$ (bei 120°). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (V.). — $Ag_2C_9H_8O_5S + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (V.). — $CaC_9H_8O_5S$ (bei 120°). Blätter. Leicht löslich in Wasser (V.). — $BaC_9H_8O_5S + H_2O$. Krystallrinden (V.). — $ZnC_9H_8O_5S + K_2C_9H_8O_5S$. Krystallwarzen (V.).

Über eine als „Zimtsäureäthylesterhydrosulfonsäure" $C_{11}H_{14}O_5S$ bezeichnete Verbindung vgl. Bd. IX, S. 583.

2. ***Sulfonsäure der 4-Äthyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 529).

4-Äthyl-benzoesäure-sulfamid-(3), 3-Sulfamid-4-äthyl-benzoesäure $C_9H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 1.4-Diäthyl-benzol-sulfamid-(2) (S. 143) (REMSEN, NOYES, *Am.* **4**, 201) oder 1-Äthyl-4-propyl-benzol-sulfamid-(2) (S. 147) (WIDMAN, *B.* **23**, 3086) mit Chromsäuregemisch. — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 261—262° (korr.) (R., N.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung Sulfoterephthalsäure und Terephthalsäuresulfinid (R., N.). — $Ba(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 8H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (R., N.).

[Formel: CO_2H; $SO_2 \cdot NH_2$; C_2H_5]

3. ***Sulfonsäure der 2.3-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 531).

2.3-Dimethyl-benzoesäure-sulfamid-(4 oder 6), 4 oder 6-Sulfamid-2.3-dimethyl-benzoesäure, 4 *oder* 6-*Sulfamid-vic.-o-xylylsäure* [1]) $C_9H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Neben der isomeren 3-Sulfamid-2.6-dimethyl-benzoesäure bei der Oxydation von 1.2.3-Trimethyl-benzol-sulfamid-(4) (S. 130) durch alkal. $KMnO_4$-Lösung; man trennt beide Säuren durch Darstellung der Bariumsalze; das Salz der 4 oder 6-Sulfamid-2.3-dimethyl-benzoesäure ist weniger löslich (JACOBSEN, *B.* **19**, 2519). — Nadeln (aus Wasser). F: 238°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit HCl auf 180—190° 2.3-Dimethyl-benzoesäure. — $Ba(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 5H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

[Formeln: CO_2H; CH_3; CH_3; $H_2N \cdot SO_2$ oder CO_2H; $H_2N \cdot O_2S$; CH_3; CH_3]

4. ***Sulfonsäure der 2.6-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 531).

2.6-Dimethyl-benzoesäure-sulfamid-(3), 3-Sulfamid-2.6-dimethyl-benzoesäure, 3-Sulfamid-vic.-m-xylylsäure [2]) $C_9H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. die 4 oder 6-Sulfamid-2.3-dimethyl-benzoesäure. — Nadeln (aus Wasser). F: 174°; zerfällt bei starkem Erhitzen mit HCl in m-Xylol, H_2SO_4 und CO_2 (JACOBSEN, *B.* **19**, 2519). — $Ba(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich.

[Formel: CO_2H; CH_3; CH_3; $SO_2 \cdot NH_2$]

5. ***Sulfonsäure der 2.4-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 531).

2.4-Dimethyl-benzoesäure-sulfamid-(5), 5-Sulfamid-2.4-dimethyl-benzoesäure, 5-Sulfamid-asymm.-m-xylylsäure [3]) $C_9H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-amid (S. 132) mit Chromsäuregemisch oder mit verd. alkal. $KMnO_4$-Lösung (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* **16**, 190). — Nadeln (aus Wasser). F: 268° (korr.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, sehr leicht in Alkohol. — Liefert beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 210° asymm. m-Xylylsäure. — $KC_9H_{10}O_4NS + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich. — Calciumsalz. Zähflüssig. — $Ba(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 2\frac{1}{2}(?)H_2O$. Undeutlich krystallisierte Masse.

[Formel: CO_2H; CH_3; $H_2N \cdot O_2S$; CH_3]

6. ***Sulfonsäuren der 3.5-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 536).

---

[1]) Bezifferung der vic.-o-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.

[2]) Bezifferung der vic.-m-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.

[3]) Bezifferung der asymm. m-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.

3.5-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-symm.-m-xylylsäure[1], **2-Sulfo-mesitylensäure**[1] $C_9H_{10}O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 48-stdg. Behandeln von Mesitylensäure mit Schwefelsäureanhydrid, neben 4-Sulfo-symm.-m-xylylsäure (s. u.); zur Trennung stellt man die Calciumsalze her; das Salz der 2-Sulfo-mesitylensäure ist in Wasser weniger löslich (REMSEN, BROUN, *Am.* **3**, 218). — Liefert beim Schmelzen mit Kali 2-Oxy-mesitylensäure (Bd. X, S. 265). Das Kaliumsalz gibt mit PCl_5 ein Chlorid, welches sich mit NH_3 zu Mesitylensäure-sulfinid $(CH_3)_2C_6H_2<{CO \atop SO_2}>NH$ (Syst. No. 4278) umsetzt. — $CaC_9H_8O_5S + 4H_2O$.

CO_2H, SO_3H, CH_3, CH_3 (Formel)

3.5-Dimethyl-benzoesäure-sulfamid-(2), 2-Sulfamid-symm.-m-xylylsäure, 2-Sulfamid-mesitylensäure $C_9H_{11}O_4NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen bei Behandeln von Mesitylensäure-sulfinid $(CH_3)_2C_6H_2<{CO \atop SO_2}>NH$ (Syst. No. 4278) mit Basen (JACOBSEN, *A.* **206**, 169; HALL, REMSEN, *Am.* **2**, 133). — $Cu(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (J.). — $Cu(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 4H_2O$. Hellblaue Nadeln (H., R.). — $Ca(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 5H_2O$. Prismen (J.). — $Ca(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 6H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (H., R.). — $Ba(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 3,27 und bei 20—22° 14 Tle. des krystallisierten Salzes (J.).

3.5-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-symm.-m-xylylsäure[1], **4-Sulfo-mesitylensäure**[1] $C_9H_{10}O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel 2-Sulfo-mesitylensäure. — $CaC_9H_8O_5S + 4H_2O$ (REMSEN, BROUN, *Am.* **3**, 218).

CO_2H, CH_3, CH_3, SO_3H (Formel)

3.5-Dimethyl-benzoesäure-sulfamid-(4), 4-Sulfamid-symm.-m-xylylsäure, 4-Sulfamid-mesitylensäure $C_9H_{11}O_4NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge neben dem Mesitylensäure-sulfinid $(CH_3)_2C_6H_2<{CO \atop SO_2}>NH$ (Syst. No. 4278) bei der Oxydation von 100 g Mesitylen-eso-sulfonsäure-amid (S. 136), gelöst in 50 g KOH und 2 l H_2O, mit 200 g $KMnO_4$ in 3 l Wasser (JACOBSEN, *A.* **206**, 174; HALL, REMSEN, *Am.* **2**, 139). Bei der Oxydation von 1.3-Dimethyl-5-äthyl-benzol-sulfonsäure-(2)-amid mit Kaliumpermanganat (TÖHL, GEYGER, *B.* **25**, 1536). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 276° (korr.) (J.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther (J.). — Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° wird Mesitylensäure abgespalten (J.). Geht bei gelindem Schmelzen mit Ätzkali oder Natron in 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure (Bd. X, S. 266) über (J.). Wird von $KMnO_4$ zu 4-Sulfamid-uvitinsäure (S. 409) bezw. dem entsprechenden Sulfinid (Syst. No. 4330) und weiter zu Sulfamid-trimesinsäure (S. 411) oxydiert (J.). — $Cu(C_9H_{10}O_4NS)_2 + H_2O$. Ultramarinblaue Prismen (J.). — $Ca(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 2H_2O$. Prismen. Mäßig löslich in kaltem Wasser (J.). — $Ba(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 2H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser von 0° lösen 2,05 Tle. krystallisiertes Salz (J.).

4. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***Sulfonsäure der 4-Propyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 545).

4-Propyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-4-propyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Propyl-benzoesäure mit SO_3 (WIDMAN, *B.* **22**, 2278). — Krystallinisch. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Die Lösungen fluorescieren nicht. — $BaC_{10}H_{10}O_5S + H_2O$. Prismen oder Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

CO_2H, SO_3H, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Formel)

4-Propyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3)-dichlorid, 3-Sulfo-4-propyl-benzoesäure-dichlorid $C_{10}H_{10}O_3Cl_2S = ClO_2S \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3-Sulfo-4-propyl-benzoesäure und PCl_5 (WIDMAN, *B.* **22**, 2279). — Krystalle. F: 42—43°. Sehr leicht löslich in Petroläther und Benzol.

4-Propyl-benzoesäure-sulfamid-(3), 3-Sulfamid-4-propyl-benzoesäure $C_{10}H_{13}O_4NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Äthyl-4-propyl-benzol-sulfamid-(3) (S. 147) (WIDMAN, *B.* **23**, 3086) oder 1.4-Dipropyl-benzol-sulfamid-(2) (S. 149) (REMSEN, KEISER, *Am.* **5**, 165) mit Chromsäuregemisch. Aus dem Diamid

[1]) Bezifferung der symm. m-Xylylsäure bezw. Mesitylensäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 536.

der 4-Propyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3) durch Erwärmen mit Kalilauge (D: 1,3) auf dem Wasserbade (W., *B.* **22**, 2277, 2279). — Nadeln (aus Wasser). F: 212—213° (korr.) (R., K.), schmilzt bei 216° (korr.) und nach dem Wiedererstarren bei 217—218° (korr.) (W., *B.* **22**, 2279; **23**, 3086). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (W., *B.* **22**, 2279). — $Cu(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + C_{10}H_{13}O_4NS + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser (R., K.). — $AgC_{10}H_{12}O_4NS$. Flockiger Niederschlag (R., K.). — $Ca(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 6H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R., K.). — $Ba(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + xH_2O$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (R., K.).

4-Propyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3)-diamid, 3-Sulfo-4-propyl-benzoesäure-diamid $C_{10}H_{14}O_3N_2S = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dichlorid der 4-Propyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3) durch kurzes Kochen mit stärkstem Ammoniak (WIDMAN, *B.* **22**, 2279). — Tafeln (aus Wasser). F: 202—203°.

2. ***Sulfonsäure der 4-Isopropyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 546).

4-Isopropyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-p-cuminsäure[1] $C_{10}H_{12}O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 g Cuminsäure mit 5 g Schwefelsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* **22**, 2275). — Krystalle. Schmilzt gegen 160°. Die wäßr. Lösung fluoresciert stark. — $Ba(C_{10}H_{11}O_5S)_2 + 4^1/_2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. Die Lösung fluoresciert gelbgrün. — $BaC_{10}H_{10}O_5S + H_2O$. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

CO_2H / SO_3H / $CH(CH_3)_2$

4-Isopropyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3)-dichlorid, 3-Sulfo-p-cuminsäure-dichlorid $C_{10}H_{10}O_3Cl_2S = ClO_2S \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot COCl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3-Sulfo-p-cuminsäure durch Zusammenreiben mit PCl_5 (WIDMAN, *B.* **22**, 2276). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55—56°. Äußerst leicht löslich in Petroläther.

4-Isopropyl-benzoesäure-sulfamid-(3), 3-Sulfamid-p-cuminsäure $C_{10}H_{13}O_4NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Cymol-sulfamid-(3) (S. 142) durch Chromsäuregemisch (REMSEN, DAY, *Am.* **5**, 158). Aus 3-Sulfo-p-cuminsäure-diamid (s. u.) und Kalilauge (D: 1,3) auf dem Wasserbad (WIDMAN, *B.* **22**, 2277). — Nadeln (aus Wasser). F: 246° (korr.) (W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (W.). — $Ba(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 3H_2O$. Äußerst leicht löslich in Wasser (R., D.).

4-Isopropyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3)-diamid, 3-Sulfo-p-cuminsäure-diamid $C_{10}H_{14}O_3N_2S = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim kurzen Kochen des 3-Sulfo-p-cuminsäure-dichlorids mit konz. wäßr. Ammoniak (WIDMAN, *B.* **22**, 2277). — Tafeln (aus Wasser). F: 225°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert mit Kalilauge (D: 1,3) auf dem Wasserbad 3-Sulfamid-p-cuminsäure.

3. ***Sulfonsäure der 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 553).

2.4.6-Trimethyl-benzoesäure-sulfamid-(3), eso-Sulfamid-β-isodurylsäure $C_{10}H_{13}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 1.2.3.5-Tetramethyl-benzol-sulfamid-(4) (S. 145) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (JACOBSEN, *B.* **15**, 1856). — Kaliumsalz. Krystallinisch.

CO_2H / CH_3 / CH_3 / $SO_2 \cdot NH_2$ / CH_3

c) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Sulfonsäuren der β-Phenyl-acrylsäure $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 572).

β-[3-Sulfo-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-m-sulfonsäure, m-Sulfo-zimtsäure $C_9H_8O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei 8—9-stdg. Kochen von 2 Tln. m-benzaldehyd-sulfonsaurem Natrium mit 1 Tl. entwässertem Natriumacetat und 3,3 Tln. Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (KAFKA, *B.* **24**, 796). — $Ba(C_9H_7O_5S)_2$. Warzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

β-[3(?)-Sulfo-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-m(?)-sulfonsäure, m(?)-Sulfo-zimtsäure $C_9H_8O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. MOORE, *Am. Soc.* **25**, 622; M., THOMAS, *Am. Soc.* **44** [1922], 367; VAN DUIN, *R.* **41** [1922], 402; M., TUCKER, *Am. Soc.* **49** [1927], 258. — *B.* Neben p-Sulfo-zimtsäure (s. S. 403) bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Zimtsäure (RUDNEW, *Ж.* **5**, 412; *A.* **173**, 10). — Prismatische Krystalle mit 3 H_2O; das Krystallwasser entweicht zum größten Teile über

[1]) Bezifferung der p-Cuminsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

Schwefelsäure; zersetzt sich schon bei 80°; sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (R.). — Geht beim Schmelzen mit Ätzkali in m-Oxy-benzoesäure über (R.). — $Ag_2C_9H_6O_5S$ (R.). — $CaC_9H_6O_5S + 1^1/_2 H_2O$. Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser (R.). — $BaC_9H_6O_5S + 1^1/_2H_2O$. 1000 Tle. Wasser von 16° lösen 41,07 Tle. trocknes Salz; unlöslich in Alkohol (R.). — $Ba(C_9H_7O_5S)_2 + 3H_2O$. Warzen. 1000 Tle. Wasser von 20° lösen 4,54 Tle. trocknes Salz (R.).

β-[4-Sulfo-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-p-sulfonsäure, p-Sulfo-zimtsäure $C_9H_8O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt 60 Tle. Zimtsäure in kleinen Anteilen in 200 g rauchende Schwefelsäure (mit 20% Anhydrid) ein, gibt dann das 5-fache Volumen Wasser hinzu und neutralisiert so lange mit $BaCO_3$, bis die Lösung mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag mehr gibt; aus der Lösung wird dann aller Baryt durch Schwefelsäure genau ausgefällt, die eine Hälfte der Lösung mit Baryt neutralisiert und dann die andere Hälfte der Lösung hinzugefügt; es krystallisiert nun zunächst das saure Bariumsalz der p-Säure fast vollständig aus; gelöst bleibt das saure Salz der m(?)-Säure (s. den vorangehenden Artikel) (Rudnew, Ж. 5, 412; *A.* 173, 10). - *Darst.* Man versetzt 150 g rauchende Schwefelsäure (15—20% SO_3-Gehalt) allmählich unter beständigem Schütteln und Vermeidung starker Temperaturerhöhung mit 50 g fein gepulverter Zimtsäure; wenn die Reaktion träge zu werden beginnt, erwärmt man 15—20 Minuten auf dem Wasserbade, versetzt nach dem Erkalten mit dem 3-fachen Volum Wasser und läßt über Nacht stehen (Moore, *Am. Soc.* 25, 622). — Nadeln mit 3 H_2O (aus konz. Bromwasserstoffsäure) (M., *Am. Soc.* 25, 628). Prismen mit 5 H_2O (aus Alkohol durch Wasser); luftbeständig; verliert über Schwefelsäure 4 H_2O (R.). — Wird von Chromsäuregemisch zu p-Sulfo-benzoesäure oxydiert (R.). Bei der Einw. von Aluminiumamalgam auf die wäßr. Lösung entsteht Zimtsäure und dann Hydrozimtsäure (M., *B.* 33, 2014). p-Sulfo-zimtsäure addiert in wäßr. Lösung Brom, aber nicht Bromwasserstoff (M., *Am. Soc.* 25, 622). Geht beim Schmelzen mit Kali in p-Oxy-benzoesäure über (R.). Wird leicht verestert (R.). Gibt mit aromatischen Aminen schwer lösliche saure Salze (M., *Am. Soc.* 25, 622). — $NaC_9H_7O_5S + 2 H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (M., *Am. Soc.* 25, 624). — $K_2C_9H_6O_5S + {}^1/_2 H_2O$. Warzen (aus Alkohol) (R.). — $Cu(C_9H_7O_5S)_2 + 6 H_2O$. Grünliche Prismen. Leicht löslich in Wasser (R.). — $CaC_9H_6O_5S + {}^1/_4 H_2O$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (R.). — $BaC_9H_6O_5S + H_2O$. Kleine Prismen. 1000 Tle. Wasser von 18° lösen 3,9 Tle. wasserfreies Salz (R.). — $Ba(C_9H_7O_5S)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. 1000 Tle. Wasser von 20° lösen 1,2 Tle. wasserfreies Salz (R.).

Zimtsäure-p-sulfamid, p-Sulfamid-zimtsäure $C_9H_9O_4NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von p-Sulfo-zimtsäure-diamid mit Natronlauge (Palmer, *Am.* 4, 165). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. 100 Tle. Wasser lösen bei 21° 0,058 Tle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Sulfamid-benzoesäure. — $Ca(C_9H_8O_4NS)_2 + H_2O$. Nadeln. Nicht sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_8O_4NS)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

Zimtsäure-p-sulfonsäure-diamid, p-Sulfo-zimtsäure-diamid $C_9H_{10}O_3N_2S = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dichlorid (erhalten aus dem Kaliumsalz und PCl_5) und konz. Ammoniak (Palmer, *Am.* 4, 163). — Nadelbüschel (aus heißem Wasser). F: 218°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Sulfamid-benzoesäure.

2. Sulfonsäure der δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 620).

δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure-β-sulfonsäure, β-Styryl-propionsäure-β-sulfonsäure, γ-Benzal-buttersäure-β-sulfonsäure $C_{11}H_{12}O_5S = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das saure Kaliumsalz entsteht durch Einw. von HCl auf das Kaliumsalz der δ-Phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure-β-sulfonsäure (S. 409) (Kohler, *Am.* 31, 247). Das Kaliumsalz entsteht auch beim Eintragen von $KHSO_3$ in eine Suspension von Cinnamalmalonsäure (Bd. IX, S. 912) in siedendem Wasser (K.). Die freie Säure gewinnt man durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure (K.). — Nadeln (aus Wasser). F: 76°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, fast unlöslich in Äther und Chloroform. — Zersetzt sich langsam bei 100—130° unter Abgabe von SO_2 und Bildung von Cinnamalessigsäure (Bd. IX, S. 638). Bei der Oxydation mit Bariumpermanganat in saurer Lösung entstehen Benzaldehyd, Benzoesäure, β-Sulfo-propionsäure (Bd. IV, S. 22) und CO_2. Brom wirkt auf die wäßr. Lösung ein unter Bildung des Sultons $\underset{\text{O}\text{—}\qquad\qquad\text{SO}_2}{C_6H_5 \cdot CH\text{—}CHBr\text{—}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2850). —

$KC_{11}H_{11}O_5S$. Platten (aus Wasser). Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $CaC_{11}H_{10}O_5S + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $BaC_{11}H_{10}O_5S$.

d) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_{11}H_8O_2$.

1. ***Sulfonsäuren der Naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 647).

Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_5S = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* **123** [1923], 1641, 1645. — *B.* Beim Eintragen von α-Naphthoesäure in rauchende Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung auf 60—70° entstehen drei Sulfonsäuren, welche man durch Darstellung der Bariumsalze trennt; erst krystallisiert das Salz der 7-Sulfo-naphthoesäure-(1), dann jenes der 5-Sulfo-naphthoesäure-(1); die Mutterlauge teilt man in zwei gleiche Teile, fällt aus dem einen Teile genau allen Baryt durch H_2SO_4 und gibt dann den anderen Teil hinzu; es scheidet sich nun das saure Bariumsalz der 6-Sulfo-naphthoesäure-(1) aus (STUMPF, *A.* **188**, 1; vgl. BATTERSHALL, *A.* **168**, 119). — Krystallisiert im Exsiccator in Prismen oder Nadeln; schmilzt unter Zersetzung bei 235°; sehr leicht löslich in Wasser; nicht zerfließlich (ST.). — Gibt beim Schmelzen mit Kali 5-Oxy-naphthoesäure-(1) (Bd. X, S. 330) (B.; ST.). — $K_2C_{11}H_6O_5S + 2H_2O$. Tafeln (B.). — $CaC_{11}H_6O_5S + 3H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (B.). — $Ba(C_{11}H_7O_5S)_2 + 2H_2O$. Prismen. In Wasser viel löslicher als das neutrale Salz (ST.). — $BaC_{11}H_6O_5S + 4H_2O$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem (B.).

1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(5?), Naphthonitril-(1)-sulfonsäure-(5?) $C_{11}H_7O_3NS = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Aus α-Naphthonitril durch Sulfurieren mit Chlorsulfonsäure (DUTT, *B.* **16**, 1251) oder besser mit rauchender Schwefelsäure (ARMSTRONG, WILLIAMSON, *Chem. N.* **55**, 136). — $KC_{11}H_6O_3NS + 3H_2O$. Durchsichtige Prismen (A., W.). — $Ba(C_{11}H_6O_3NS)_2$. Tafeln (D.). — $Ba(C_{11}H_6O_3NS)_2 + 6H_2O$. Charakteristische Platten (A., W.).

Chlorid $C_{11}H_6O_2NClS = ClO_2S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. Kleine Prismen (aus Benzol) (A., W., *Chem. N.* **55**, 136).

Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(6), 6-Sulfo-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_5S = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* **123** [1923], 1641, 1645. — *B.* s. oben im Artikel 5-Sulfo-naphthoesäure-(1). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser; F: 182—185°; zersetzt sich bei 187° (STUMPF, *A.* **188**, 7). — Gibt beim Schmelzen mit Kali 6-Oxy-naphthoesäure-(1) (ST.). — $K_2C_{11}H_6O_5S$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Zerfließlich (ST.). — $Ba(C_{11}H_7O_5S)_2 + H_2O$. Warzen (aus heißem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem (ST.). — $BaC_{11}H_6O_5S + 1^1/_2H_2O$. Krystallinische Masse. Ziemlich leicht löslich in Wasser (ST.).

Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(7), 7-Sulfo-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_5S = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* **123** [1923], 1641, 1645. — *B.* s. oben im Artikel 5-Sulfo-naphthoesäure-(1). — Krystallinische Masse. Schmilzt unter Zersetzung bei 218—222°; in Wasser noch leichter löslich als die 5-Sulfo-naphthoesäure-(1) (STUMPF, *A.* **188**, 5). — Gibt beim Schmelzen mit Kali 7-Oxy-naphthoesäure-(1) (ST.). — $Ba(C_{11}H_7O_5S)_2 + 4H_2O$. Warzenförmige Aggregate. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz (ST.). — $BaC_{11}H_6O_5S + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, aber leichter als das Salz der 5-Sulfo-naphthoesäure-(1) (ST.).

2. ***Sulfonsäuren der Naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 656).

Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_8O_5S = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123** [1923], 1650, 1655. — *B.* Man löst β-Naphthoesäure in erwärmter rauchender Schwefelsäure (BATTERSHALL, *A.* **168**, 123; STUMPF, *A.* **188**, 10). — Krystallinische Masse. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 229—230° (ST.). — $Ba(C_{11}H_7O_5S)_2 + 6^1/_2H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem (ST.). — $BaC_{11}H_6O_5S + H_2O$. Krystalle (BA.). — $BaC_{11}H_6O_5S + 6^1/_2H_2O$. Nadeln (ST.).

Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(8?), 8(?)-Sulfo-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_8O_5S = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123** [1923], 1650, 1655. — *B.* Entsteht in kleiner Menge neben der 5-Sulfo-naphthoesäure-(2) (STUMPF, *A.* **188**, 12). — Das saure Bariumsalz krystallisiert in Prismen und ist erheblich löslicher als das saure Bariumsalz der 5-Sulfo-naphthoesäure-(2) (ST.). — $BaC_{11}H_6O_5S + 2H_2O$. Scheidet sich in Häuten ab; ist in Wasser schwerer löslich als das saure Salz (ST.).

e) Sulfonsäuren einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-20}O_2$.

Anthracen - carbonsäure - (9) - sulfonsäure - (x) $C_{15}H_{10}O_5S$ = $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CO_2H)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 1 g Anthracen-carbonsäure-(9) (Bd. IX, S. 705) mit 10 g konz. Schwefelsäure bei 0° (BEHLA, *B.* **20**, 706). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Die wäßr. Lösung fluoresciert stark blau. — $BaC_{15}H_8O_5S$.

Anthracen-carbonsäure-(9)-disulfonsäure-(x.x) $C_{15}H_{10}O_8S_2 = (HO_3S)_2C_{14}H_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 g Anthracen-carbonsäure-(9) und 5 g rauchender Schwefelsäure in der Kälte (BEHLA, *B.* **20**, 707). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Die wäßr. Lösung fluoresciert nicht. Die Lösung in Schwefelsäure fluoresciert stark gelbgrün. — $Ba_3(C_{15}H_7O_8S_2)_2$. Schwefelgelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser.

f) Sulfonsäure einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-24}O_2$.

Triphenylessigsäure-sulfonsäure-(x) $C_{20}H_{16}O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim kurzen Erwärmen von Triphenylessigsäure (Bd. IX, S. 712) mit rauchender Schwefelsäure (ELBS, TÖLLE, *J. pr.* [2] **32**, 626; vgl. indessen H. v. LIEBIG, *A.* **360**, 226; BISTRZYCKI, GYR, *B.* **38**, 839 Anm. 2). — $BaC_{20}H_{14}O_5S + H_2O$. Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (E., T.).

2. Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren.

a) Sulfonsäure einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-4}O_4$.

[d - Camphersäure] - sulfonsäure - (2)[1], **π - Sulfo - d - camphersäure**[1]) $C_{10}H_{16}O_7S$ =

$$\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) & \\ | & >C<\begin{matrix}CH_2\cdot SO_3H\\CH_3\end{matrix}\\ H_2C - CH(CO_2H) & \end{matrix}$$

. *B.* Durch Oxydation von α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Ammonium (S. 319) mit ammoniakalischer Permanganatlösung (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **71**, 8). — Dünne, krystallwasserhaltige Tafeln (aus Wasser), essigesterhaltige Pyramiden (aus Essigester). Schmilzt wasserfrei bei 188° unter Gasentwicklung und Übergang in Camphersäureanhydrid-π-sulfonsäure (Syst. No. 2632). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigester, sehr wenig in Äther, praktisch unlöslich in Benzol und Chloroform. — Gibt mit PCl_5 bezw. PBr_5 Camphersäureanhydrid-π-sulfochlorid bezw. -sulfobromid, beim Kochen mit Acetanhydrid Camphersäureanhydrid-π-sulfonsäure. — $NH_4C_{10}H_{15}O_7S$. Dünne Blättchen (aus Methylalkohol + Essigester). Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Essigester. — $KC_{10}H_{15}O_7S$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Essigester und Aceton. — Das Bleisalz ist leicht löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

b) Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_8H_6O_4$.

1. *Sulfonsäuren der Phthalsäure* $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 791).

Phthalsäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-phthalsäure $C_8H_6O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 10 g α-Naphthalinsulfamid (S. 157) mit 48 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser 2 Stdn. auf dem Wasserbad, dampft die filtrierte Lösung auf ca. 1/4 l ein, säuert mit Salzsäure an und entfernt die beigemengte Phthalsäure durch Ausäthern (REMSEN, COMSTOCK, *Am.* **5**, 107). Aus Phthalsäuresulfinid $HO_2C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$ (Syst. No. 4330) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° (REMSEN, STOKES, *Am.* **6**, 279). Entsteht in geringer Menge neben 4-Sulfo-phthalsäure beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit rauchender Schwefelsäure (20—25% SO_3) (RÉE, *A.* **233**, 220). — Krystallwasserhaltige Prismen, die bei 62—64° schmelzen (MOULTON, *Am.* **13**, 203). Äußerst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (MOU.). — Verwendung zur Darstellung von Säurerhodaminen: MAJERT, D. R. P. 61690; *Frdl.* **3**, 170. —

[Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, SO_3H]

[1]) Bezifferung von Camphersäure s. Bd. IX, S. 745.

$Ag_2KC_8H_3O_7S + 2H_2O$. Blättchen, die bei 100° das Wasser abgeben (Mou.). — $Ba_3(C_8H_3O_7S)_2 + 8H_2O$. Nadeln (aus Wasser), verliert bei 150° 7 H_2O; schwer löslich in heißem Wasser (Rem., C.; vgl. Rem., St.). — $PbC_8H_4O_7S + 1^1/_2H_2O$. Prismen (Rem., C.).

Phthalsäure - sulfamid - (3), 3 - Sulfamid - phthalsäure $C_8H_7O_6NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem sauren Kaliumsalz des Phthalsäuresulfinids (Syst. No. 4330) durch Kochen mit konz. Salzsäure oder aus dem sauren Silbersalz des Phthalsäuresulfinids in heißer wäßr. Lösung mit Salzsäure (Remsen, Stokes, *Am.* **6**, 268; Moulton, *Am.* **13**, 195; vgl. Zincke, Schürmann, *A.* **416** [1918], 74, 84; Z., Greune, *A.* **427** [1922], 232, 248). — Dicke Nadeln (aus Wasser) mit 1 H_2O, das bei 120° entweicht; geht bei ca. 155° unter Aufschäumen in Phthalsäuresulfinid über (R., St.). Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, mäßig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther (R., St.). — $BaC_8H_5O_6NS$. Fast unlöslich in Wasser (R., St.).

Dimethylester $C_{10}H_{11}O_6NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem wasserfreien sauren Kaliumsalz des Phthalsäuresulfinids (Syst. No. 4330) mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (Moulton, *Am.* **13**, 198). — Lange dünne Tafeln (aus Wasser). F: 135°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{15}O_6NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem wasserfreien sauren Kaliumsalz des Phthalsäuresulfinids mit Alkohol und HCl (Moulton, *Am.* **13**, 199). — Nadeln (aus Wasser). F: 101,5—102°. Schwer löslich in Wasser.

Dipropylester $C_{14}H_{19}O_6NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem wasserfreien sauren Kaliumsalz des Phthalsäuresulfinids mit Propylalkohol und HCl (Moulton, *Am.* **13**, 199). — Krystalle. F: 68°.

Phthalsäure-sulfonsäure-(3)-triamid, 3-Sulfo-phthalsäure-triamid $C_8H_9O_4N_3S = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO \cdot NH_2)_2$ (oder **Ammoniumsalz des Phthalamidsäuresulfinids** $H_2N \cdot CO \cdot C_6H_3 <^{CO}_{SO_2}> N \cdot NH_4$ (?)). *B.* Bei eintägigem Stehen des 3-Sulfamid-phthalsäure-diäthylesters (s. o.) mit konz. wäßr. Ammoniak (Moulton, *Am.* **13**, 200). — Nadeln. Äußerst löslich in Wasser.

Phthalsäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-phthalsäure $C_8H_6O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Ausbeute beim Erhitzen von Phthalsäure mit überschüssigem SO_3 im geschlossenen Rohr auf 100—105° (Loew, *A.* **143**, 257; vgl. Rée, *A.* **233**, 217, 219). Man erhitzt eine Lösung von 100 g Phthalsäureanhydrid in 150 g rauchender Schwefelsäure (mit 20—25% SO_3) $6^1/_2$ Stdn. unter fortwährendem Einleiten von SO_3 auf 190—200°, schließlich auf 210° (Rée, *A.* **233**, 219). Durch ca. 30-stdg. Erwärmen einer Lösung von 10 g β-Naphthalinsulfamid (S. 174) und 7 g Kaliumhydroxyd in 1 l Wasser mit 48 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser auf 100° (Remsen, Comstock, *Am.* **5**, 110). Aus 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 275) durch Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,3) auf dem Wasserbad (Graebe, *B.* **18**, 1127; Rée). — Krystallinisch, enthält 1 Mol. Krystallwasser (Gr.). Schmilzt bei 138—140° und liefert bei längerem Erhitzen auf 140° die wasserfreie Säure (Rée). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (Gr.). — Gibt bei 180° unter Anhydridbildung 1 Mol. H_2O ab (Rée). Die krystallwasserhaltige Säure liefert bei mäßigem Erwärmen mit 3 Mol.-Gew. PCl_5 Phthalsäure-sulfochlorid-(4), bei 1-stdg. Erhitzen mit 4 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 150° 4-Sulfo-phthalsäure-trichlorid, beim Erhitzen mit 5 Mol.-Gew. PCl_5 auf 200—220° 4-Chlor-phthalsäure-dichlorid (Bd. IX, S. 817) (Rée). Verschmelzen mit Natriumhydroxyd bei ca. 175° führt zu 4-Oxy-phthalsäure (Bd. X, S. 499) (Gr.; Rée). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat entsteht Trimellitsäure (Bd. IX, S. 977) und etwas Isophthalsäure (Rée). Verwendung zur Darstellung von Säurerhodaminen: Majert, D. R. P. 61690; *Frdl.* **3**, 170. — $(NH_4)_2C_8H_4O_7S + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol); verliert bei 100° das Krystallwasser; geht bei 190° in das Ammoniumsalz der Phthalimidsulfonsäure (Syst. No. 3381) über (Rée). — $KC_8H_5O_7S + 2H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Rée). — $K_2C_8H_4O_7S + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser); sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (Rem., C.). — $Ba(C_8H_5O_7S)_2 + 5H_2O$. Nadeln; das wasserhaltige Salz löst sich bei 15° in 21 Tln. und bei 100° in 2 Tln. H_2O; wird bei 150° wasserfrei; geht bei 250° in $Ba(C_8H_3O_6S)_2$ über (Rée). — $BaC_8H_4O_7S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser); ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Rée). — $Ba_3(C_8H_3O_7S)_2 + 2H_2O$. Krystallisiert schwer (Gr.).

CO_2H ; CO_2H ; SO_3H

Phthalsaure-sulfochlorid-(4) $C_8H_5O_6ClS = ClO_2S \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Man erwärmt krystallwasserhaltige 4-Sulfo-phthalsäure mit 3 Mol.-Gew. PCl_5, destilliert das entstandene $POCl_3$ ab und schüttelt das zurückbleibende Öl in äther. Lösung mit Wasser (Rée, *A.* **233**,

228). — Mikroskopische Prismen (aus Äther). F: 167—170° (Zers.). Nicht destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, wenig in $CHCl_3$, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Wird durch kaltes Wasser sehr langsam zerlegt, rasch durch heißes.

4-Sulfo-phthalsäure-trichlorid $C_8H_3O_4Cl_3S = ClO_2S \cdot C_6H_3(COCl)_2$ oder $ClO_2S \cdot C_6H_3 < {CCl_2 \atop CO} > O$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. der krystallwasserhaltigen 4-Sulfo-phthalsäure mit 4 Mol.-Gew. PCl_5 auf 150° im geschlossenen Rohr (Rée, *A.* **233**, 229). — Flüssig. Nicht destillierbar. — Wird von kaltem Wasser allmählich in das Monochlorid umgewandelt. Wird von PCl_5 bei 200—220° glatt in $SOCl_2$ und 4-Chlor-phthalsäure-dichlorid (Bd. IX, S. 817) zerlegt.

Phthalsäure-sulfamid-(4), 4-Sulfamid-phthalsäure $C_8H_7O_6NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-sulfochlorid-(4) (s. o.) und NH_3 (Rée, *A.* **233**, 229). Bei der Oxydation von 12 g β-Naphthalinsulfamid (S. 174), gelöst in 8 g Kaliumhydroxyd und 1 l H_2O, mit der Lösung von 54 g $KMnO_4$ in 1 l H_2O (Remsen, Comstock, *Am.* **5**, 110). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 192—202° unter Zersetzung; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol (Rée). — $KC_8H_6O_6NS + 2^1/_2H_2O$. Seideglänzende Nadeln; leicht löslich in Wasser (Rem., C.).

2. ***Sulfonsäuren der Isophthalsäure*** $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 832).

Isophthalsäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-isophthalsäure $C_8H_6O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der m-Xylol-sulfonsäure-(4) (S. 123) in wäßr. Lösung mit überschüssigem $KMnO_4$ (Jacobsen, Lönnies, *B.* **13**, 1556). Durch ca. 7-stdg. Erwärmen von 1 g 4-Sulfamid-m-toluylsäure (S. 395) mit 5 g $KMnO_4$ in 100 ccm Wasser auf dem Wasserbad (Remsen, Iles, *Am.* **1**, 122; Coale, R., *Am.* **3**, 206; R., *B.* **11**, 2087). — Flache Nadeln (aus verd. Schwefelsäure) mit $2H_2O$ (J., L.). Die über H_2SO_4 getrocknete Substanz schmilzt bei 243—244° (C., R.), 235—240° (J., L.). Sehr hygroskopisch, löst sich in weniger als 1 Tl. Wasser (J., L.). — Durch Schmelzen der Säure (J., L.) oder ihres sauren Kaliumsalzes (R., I.) mit Kaliumhydroxyd entsteht 4-Oxy-isophthalsäure (Bd. X, S. 502). — $KC_8H_5O_7S + 2H_2O$ (R., I.; J., L.). Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 26° 1,59 Tle. Salz (C., R.). — $K_3C_8H_3O_7S$. Sehr leicht löslich in Wasser (C., R.). — $CaC_8H_4O_7S + 4^1/_2H_2O$. Prismen; sehr leicht löslich in Wasser (R., J.). — $BaC_8H_4O_7S + 3H_2O$. Wird aus der Lösung des sauren Kaliumsalzes oder der freien Säure durch $BaCl_2$ in kleinen, schwer löslichen Nadeln gefällt (J., L.). Das Salz krystallisiert auch mit 1, 2 und 4 (?) H_2O; 100 Tle. Wasser lösen bei 23,5° 0,073 Tle. Salz (C., R.). — $Ba_3(C_8H_3O_7S)_2 + 3H_2O$ (C., R.).

Isophthalsäure-sulfamid-(4), 4-Sulfamid-isophthalsäure $C_8H_7O_6NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Die Salze entstehen beim Hinzufügen von Basen zu Isophthalsäuresulfinid $HO_2C \cdot C_6H_3 < {CO \atop SO_2} > NH$ (Syst. No. 4330) bezw. dessen Salzen (Coale, Remsen, *Am.* **3**, 210). — $K_2C_8H_5O_6NS + 4H_2O$. Krystalle; wird bei 130° wasserfrei; sehr leicht löslich in Wasser. — $CaC_8H_5O_6NS + 6H_2O$. Prismen; verliert an der Luft $3H_2O$, die übrigen $3H_2O$ bei 170° bis 180°. — $BaC_8H_5O_6NS + 4H_2O$. Krystalle; verliert einen Teil des Krystallwassers an der Luft, den Rest bei 130°.

6-Nitro-isophthalsäure-sulfonsäure-(4), 6-Nitro-4-sulfo-isophthalsäure $C_8H_5O_9NS = HO_3S \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Aus 6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) (S. 125) und $KMnO_4$ in alkal. Lösung neben anderen Produkten (Karslake, Bond, *Am. Soc.* **31**, 409). — $KC_8H_4O_9NS + 2H_2O$; Prismen; gibt mit PCl_5 in Gegenwart von $POCl_3$ zwei Chloride, ein öliges und ein bei 147° schmelzendes.

Isophthalsäure-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-isophthalsäure $C_8H_6O_7S$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Aus Isophthalsäure und SO_3 (Heine, *B.* **13**, 493). Man erhitzt 1 Tl. Isophthalsäure mit 4 Tln. stark rauchender Schwefelsäure 6 Stdn. auf 200° und fällt dann mit der doppelten Menge Wasser; der Niederschlag wird abgesogen, durch wenig Wasser die Sulfonsäure von der Isophthalsäure getrennt und die wäßr. Lösung durch Schwefelsäure gefällt (Lönnies, *B.* **13**, 704). — Hygroskopische Prismen mit $2H_2O$ (aus verd. Schwefelsäure), verwittert bei 60—70° (L.). Die entwässerte Säure schmilzt, rasch erhitzt, bei 257—258° unter Bräunung (L.). Äußerst leicht löslich in Wasser, wenig in verd. Schwefelsäure (L.). — Das Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Kali 5-Oxy-isophthalsäure und mit Kaliumformiat Trimesinsäure (H.). — $KC_8H_5O_7S + 3H_2O$. Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). — $K_2C_8H_3O_7S + xH_2O$. Feine Nadeln (H.); äußerst löslich in Wasser (L.). — $Ba_3(C_8H_3O_7S)_2 + 8H_2O$. Flache Nadeln; leicht löslich in Wasser (L.).

Isophthalsäure-disulfonsäure-(2.4) (?), 2.4-(?)-Disulfo-isophthalsäure $C_8H_6O_{10}S_2$ = $(HO_3S)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. Zur Frage der Konstitution vgl. die Anmerkung auf S. 209. — *B.* Aus m-Xylol-disulfonsäure-(2.4) (S. 209) mit $KMnO_4$ (WISCHIN, *B.* **23**, 3115). — Körner (aus Alkohol). F: 250°.

3. ***Sulfonsäure der Terephthalsäure*** $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 841).

Terephthalsäure-sulfonsäure, Sulfoterephthalsäure $C_8H_6O_7S$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Terephthalsäure mit stark rauchender Schwefelsäure auf 200° (ASCHER, *A.* **161**, 2) oder besser auf 250° bis 260° im geschlossenen Rohr (SCHOOP, *B.* **14**, 223). Aus dem Kaliumsalz der p-Xylol-sulfonsäure (S. 127) mit wäßr. $KMnO_4$ auf dem Wasserbad (REMSEN, EMERSON, *Am.* **8**, 264). Durch Oxydation von 2-Sulfamid-p-toluylsäure (S. 397) (WEBER, *B.* **25**, 1740). Aus 3-Sulfo-p-toluylsäure, indem man eine durch Zusatz von K_2CO_3 nahezu neutralisierte Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Permanganatlösung auf dem Wasserbad erwärmt (R., BURNEY, *Am.* **2**, 412; R., KUHARA, *Am.* **2**, 414). Durch 7—8-stdg. Erwärmen von 1 g 3-Sulfamid-p-toluylsäure mit 5 g $KMnO_4$ in 100 ccm Wasser auf dem Wasserbad (HALL, R., *B.* **12**, 1433; *Am.* **2**, 56). — Die freie Säure ist sehr hygroskopisch und läßt sich nicht wasserfrei erhalten (SCH.). — Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat entsteht Terephthalsäure (A.). — $KC_8H_5O_7S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus verd. wäßr. Lösung); sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (H., R.). — $KC_8H_5O_7S + \frac{1}{2}$ (?) H_2O. Nadeln (aus verd. Salzsäure) (REMSEN, KEISER, *Am.* **5**, 170). — $K_3C_8H_3O_7S + H_2O$. Warzen (aus Wasser), sehr leicht löslich in Wasser (R., B.). — $Ag_2C_8H_4O_7S$. Krusten (SCH.). — $CaC_8H_4O_7S + 1\frac{1}{2}$ (?) H_2O (SCH.). — $Ba(C_8H_5O_7S)_2 + 5H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure) (R., B.). — $BaC_8H_4O_7S + H_2O$. Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser (R., H.; vgl. SCH.). — $Ba_3(C_8H_3O_7S)_2 + 8H_2O$. Krystallinischer Niederschlag; fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser (R., B.). — $PbC_8H_4O_7S + 2H_2O$ (SCH.).

(Formel: Benzolring mit CO_2H, SO_3H, CO_2H)

Terephthalsäure-sulfamid, Sulfamid-terephthalsäure $C_8H_7O_6NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 10 g p-Xylol-sulfamid mit 250 g Kaliumferricyanid, 100 g Kaliumhydroxyd und 1 l Wasser (NOYES, WALKER, *Am.* **9**, 94). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei sehr starkem Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser. — Geht durch wiederholtes Abdampfen mit HCl in Sulfoterephthalsäure über. — $KC_8H_6O_6NS + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $BaC_8H_5O_6NS + H_2O$. Warzen.

2. Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_9H_8O_4$.

1. ***Sulfonsäure der Methylterephthalsäure*** $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 863).

2-Methyl-terephthalsäure-sulfamid-(5), 5-Sulfamid-2-methyl-terephthalsäure $C_9H_9O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* 5-Sulfamid-asymm.-m-xylylsäure (S. 400) wird als Kaliumsalz in heißer wäßr. Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* **16**, 190). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 295—300°. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Äther. — Wird von $KMnO_4$ allmählich zu 5-Sulfamid-trimellitsäure (S. 411) und 5-Sulfo-trimellitsäure oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 250° Methylterephthalsäure und beim Schmelzen mit Kali 5-Oxy-2-methyl-terephthalsäure. — $BaC_9H_7O_6NS$. Scheidet sich beim Eindampfen der Lösung als wasserfreies Krystallpulver aus, das sich in Wasser sehr schwer wieder löst; krystallisiert bei freiwilligem Verdampfen mit $2\frac{1}{2}H_2O$ in kleinen, sternförmig vereinigten Prismen.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, CH_3, $H_2N \cdot O_2S$, CO_2H)

2. ***Sulfonsäure der 5-Methyl-isophthalsäure*** $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 864).

5-Methyl-isophthalsäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-uvitinsäure[1] $C_9H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Uvitinsäuresulfinid $HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3) < {CO \atop SO_2} > NH$ (Syst. No. 4330) durch wiederholtes Abdampfen mit konz. Salzsäure (JACOBSEN, *A.* **206**, 185). — Kleine, derbe, spießige Krystalle (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). — Gibt beim Schmelzen mit Kali 4-Oxy-uvitinsäure (Bd. X, S. 513). — $KC_9H_7O_7S + 2H_2O$. Große Blätter oder Tafeln; ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. —

(Formel: Benzolring mit CO_2H, CH_3, CO_2H, SO_3H)

[1]) Bezifferung von Uvitinsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 864 Anm.

$Ba_3(C_9H_5O_7S)_2$. Mikroskopische Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 12,5° 3,23 Tle. Salz; in der Hitze etwas weniger.

5-Methyl-isophthalsäure-sulfamid-(4), 4-Sulfamid-uvitinsäure $C_9H_9O_6NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben dem der Sulfamid-trimesinsäure (S. 411) bei der Oxydation von Mesitylensulfonsäureamid (S. 136), ferner von 2- oder 4-Sulfamid-mesitylensäure (S. 401) mit $KMnO_4$ in warmer wäßr. Lösung (JACOBSEN, *A.* **206**, 180; vgl. HALL, REMSEN, *Am.* **2**, 136). — Sulfamiduvitinsäure geht, aus den Salzen ausgeschieden, sofort in Uvitinsäuresulfinid (Syst. No. 4330) über. — $KC_9H_8O_6NS$. Blätter oder Nadeln; schwer löslich in Wasser (J.). — $K_2C_9H_7O_6NS$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J.). — $BaC_9H_7O_6NS$ (bei 120°). Krümlig, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (J.). Bildet eine in Wasser leicht lösliche Verbindung mit $3H_2O$ (H., R.).

c) Sulfonsäure einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-12}O_4$.

δ-Phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure-β-sulfonsäure, β-Styryl-isobernsteinsäure-β-sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_7S = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(SO_3H)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Aus Cinnamylidenmalonsäure (Bd. IX, S. 912) und $KHSO_3$ (KOHLER, *Am.* **31**, 246). — $K_3C_{12}H_9O_7S + 2H_2O$. Platten (aus Wasser). Ist sehr unbeständig. Bei längerem Kochen mit Wasser wird $KHSO_3$ abgespalten. Bei Einw. von HCl entsteht das saure Kaliumsalz der γ-Benzalbuttersäure-β-sulfonsäure (S. 403).

d) Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_{12}H_8O_4$.

1. ***Sulfonsäure der Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 917).

Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_8O_7S = HO_3S\cdot C_{10}H_5(CO_2H)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 5 g Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5) mit 12,5 g krystallisierter rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohre auf 190—200° (MORO, *G.* **26 I**, 114). — Zerfließliche Krystallmasse. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 275°. — $BaC_{12}H_6O_7S + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. ***Sulfonsäuren der Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 918).

Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-sulfonsäure-(3), Naphthalsäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-naphthalsäure $C_{12}H_8O_7S$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthalsäureanhydrid (Syst. No. 2482) bei ca. 1/2-stdg. Erhitzen mit 6 Teilen rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) auf 90—95° (ANSELM, ZUCKMAYER, *B.* **32**, 3283) oder bei 1—2-stdg. Erhitzen einer 10%igen Lösung in rauchender Schwefelsäure (D: 1,9) auf dem Wasserbad (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **14** II, 689; *G.* **36** II, 107); man gießt auf Eis und reinigt durch Darstellung des Bariumsalzes (A., Z.). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 198° (A., Z.). Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig, worin die Säure ziemlich schwer löslich ist, entsteht das Anhydrid $C_{12}H_6O_6S$ (A., Z.). — Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Ansäuern der wäßr. Lösung der Schmelze erhält man [3-Oxy-naphthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2535) (A., Z.; B.). — Natriumsalz und Kaliumsalz krystallisieren mit $1^1/_2 H_2O$, Calciumsalz und Bariumsalz mit $1 H_2O$ (A., Z.).

HO_2C CO_2H SO_3H

4.5(?)-Dibrom-naphthalsäure-sulfonsäure-(3), 4.5(?)-Dibrom-3-sulfo-naphthalsäure $C_{12}H_6O_7Br_2S = HO_3S\cdot C_{10}H_3Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Man erhitzt 20 g Naphthalsäureanhydrid in 200 g rauchender Schwefelsäure (D: 1,9) auf 70—80°, fügt 75 g Brom hinzu und erhitzt zunächst auf 100° und dann bis ca. 200° (BARGELLINI, *C.* **1903** II, 725; *R. A. L* [5] **14** II, 694; *G.* **36** II, 113). — Nadeln (aus Essigester + Äther). F: 204—205°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol, Essigsäure, Essigester, schwer löslich in Äther, Benzol und CS_2; leicht löslich in warmer konz. Salpetersäure. — $Ba_3(C_{12}H_3O_7Br_2S)_2 + 8H_2O$. Nadeln (aus Wasser); verliert das Wasser von 120—130° ab und färbt sich von ca. 200° ab gelb.

x-Nitro-naphthalsäure-sulfonsäure-(3), x-Nitro-3-sulfo-naphthalsäure $C_{12}H_7O_9NS = HO_3S\cdot C_{10}H_4(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Aus der 3-Sulfo-naphthalsäure (s. o.) durch

Salpetersäure (D: 1,52) in H_2SO_4 (ANSELM, ZUCKMAYER, *B.* **32**, 3287). — $Ca_3(C_{12}H_4O_9NS)_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser).

Naphthalsäure-disulfonsäure-(3.x), 3.x-Disulfo-naphthalsäure $C_{12}H_8O_{10}S_2 = (HO_3S)_2C_{10}H_4(CO_2H)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen einer 10%igen Lösung von Naphthalsäure-anhydrid in rauchender Schwefelsäure (D: 1,9) auf 200—230° und Eingießen in Wasser (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **14** II, 692; *G.* **36** II, 110). — Schmilzt bei ca. 220°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Einw. von Anilin: B. — $Ba_2C_{12}H_4O_{10}S_2 + 2H_2O$ (aus wäßr. Lösung durch Alkohol). — $Ba_2C_{12}H_4O_{10}S_2 + 4H_2O$. Krystallinisch (aus Wasser).

e) Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_{18}H_{16}O_4$.

1. ***Sulfonsäure der 3.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) vom Schmelzpunkt 206° (β-Truxinsäure)*** $C_{18}H_{16}O_4$ (Bd. IX, S. 951).

β-Truxinsäure-p.p′-disulfonsäure, p.p′-Disulfo-β-truxinsäure $C_{18}H_{16}O_{10}S_2 =$ $\begin{array}{l}HO_3S\cdot C_6H_4\cdot HC—CH\cdot CO_2H\\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot HC—CH\cdot CO_2H\end{array}$. Zur Molekulargröße vgl. LIEBERMANN, *B.* **22**, 2240. — *B.* Durch Erwärmen von β-Truxinsäure mit konz. Schwefelsäure (L., BERGAMI, *B.* **22**, 128, 130). — Reduziert Permanganatlösung in der Kälte nicht, beim Erwärmen langsam (L., B., *B.* **22**, 782). Beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxy-benzoesäure (L., B., *B.* **22**, 783). — $Ba_2C_{18}H_{12}O_{10}S_2 + 4H_2O$ (L., B., *B.* **22**, 130). Sehr leicht löslich in kaltem und heißem Wasser (L., B., *B.* **22**, 782).

2. ***Sulfonsäuren der 2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzpunkt 274° (α-Truxillsäure)*** $C_{18}H_{16}O_4$ (Bd. IX, S. 952).

α-Truxillsäure-p.p′-disulfonsäure, [Disulfo-α-truxillsäure]a $C_{18}H_{16}O_{10}S_2 =$ $\begin{array}{l}HO_3S\cdot C_6H_4\cdot HC—CH\cdot CO_2H\\ HO_2C\cdot HC—CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\end{array}$. Zur Molekulargröße vgl. LIEBERMANN, *B.* **22**, 2240. — *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei 3-stdg. Erwärmen von α-Truxillsäure mit 8—10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 80°; zur Trennung von der gleichzeitig entstandenen isomeren Säure verwertet man die geringe Löslichkeit des Bariumsalzes in heißem Wasser (L., BERGAMI, *B.* **22**, 128). — Reduziert Permanganatlösung selbst beim Kochen nicht (L., B., *B.* **22**, 782). Schmelzen mit Kali führt zu p-Oxy-benzoesäure, bei vorsichtigem Arbeiten zu p.p′-Dioxy-α-truxillsäure (Bd. X, S. 571) (L., BERGAMI, *B.* **22**, 783). — $Ba_2C_{18}H_{12}O_{10}S_2 + 4H_2O$ (bei 120°). Krystallinisch; sehr leicht löslich in kaltem, sehr wenig in heißem Wasser; fällt aus der konz. Lösung beim Kochen fast völlig aus (L., B., *B.* **22**, 782).

α-Truxillsäure-disulfonsäure-(x.x), [Disulfo-α-truxillsäure]b $C_{18}H_{16}O_{10}S_2 = (HO_3S)_2C_{16}H_{14}(CO_2H)_2$. Zur Molekulargröße vgl. LIEBERMANN, *B.* **22**, 2240. — *B.* s. o. bei α-Truxillsäure-p.p′-disulfonsäure. — Reduziert Permanganatlösung in der Kälte langsam, beim Kochen schnell (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* **22**, 130, 782). — $Ba_2C_{18}H_{12}O_{10}S_2 + 4H_2O$ (bei 120°) (L., B., *B.* **22**, 129). Sehr leicht löslich in kaltem und in siedendem Wasser (L., B., *B.* **22**, 782).

3. Sulfonsäuren der Tricarbonsäuren.

Sulfonsäuren der Tricarbonsäuren $C_9H_6O_6$.

1. ***Sulfonsäure der Trimellitsäure*** $C_9H_6O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3$ (Bd. IX, S. 977).

Trimellitsäure-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-trimellitsäure[1]) $C_9H_6O_9S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 5-Sulfamid-trimellitsäure (S. 411) bei mehrtägigem Erhitzen einer mäßig verd. Lösung von 5-sulfamid-2-methyl-terephthalsaurem Kalium (S. 408) mit $2^1/_2$ Tln. $KMnO_4$ auf dem Wasserbad; die abfiltrierte Lösung neutralisiert man mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker und dann noch mit etwas Bleiessig; der

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), CO_2H (rechts), CO_2H (unten), HO_3S (links)]

[1]) Bezifferung von Trimellitsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 977.

Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt; beim Verdunsten der Lösung krystallisiert zunächst das saure Kaliumsalz der 5-Sulfo-trimellitsäure und dann freie 5-Sulfamid-trimellitsäure (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 192). — $KC_9H_5O_9S + 3H_2O$. Derbe Prismen; mäßig leicht löslich in kaltem Wasser. Liefert beim Schmelzen mit Kali 5-Oxy-trimellitsäure (Bd. X, S. 580).

Trimellitsäure-sulfamid-(5), 5-Sulfamid-trimellitsäure $C_9H_7O_8NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_2(CO_2H)_3$. *B.* Siehe oben bei 5-Sulfo-trimellitsäure. — Sirup, der sich nach längerer Zeit in eine warzige, undeutlich krystallinische Masse umwandelt; liefert beim Schmelzen mit Kali 5-Oxy-trimellitsäure (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 192).

2. ***Sulfonsäure der Trimesinsäure*** $C_9H_6O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3$ (Bd. IX, S. 978).

Trimesinsäure-sulfamid, Sulfamid-trimesinsäure $C_9H_7O_8NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 4-Sulfamid-uvitinsäure bei der Oxydation von 2- oder 4-Sulfamid-mesitylensäure (S. 401) mit $KMnO_4$ in warmer wäßr. Lösung (JACOBSEN, *A.* 206, 203). — $KC_9H_6O_8NS + 2H_2O$. Langfaserige krystallinische Masse. Ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 210° in NH_3, H_2SO_4 und Trimesinsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxytrimesinsäure (Bd. X, S. 580).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $SO_2\cdot NH_2$, CO_2H, HO_2C]

J. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. ***Sulfonsäuren der 2-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 43).

2-Oxy-benzoesäure-sulfamid-(4), Salicylsäure-sulfamid-(4)[1], 4-Sulfamid-salicylsäure[1] $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 2-Methoxy-benzoesäure-sulfamid-(4) (s. u.) mit Ätzkali (WALKER, *Am.* 19, 578). — Weiße Nadeln. F: 231° (Zers.). Gibt mit Ferrichlorid in wäßriger Lösung Rotfärbung. — $NaC_7H_6O_5NS + 1^1/_2H_2O$. Weiße Nadeln. — $AgC_7H_6O_5NS$. Nadeln. — $Ca(C_7H_6O_5NS)_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, $SO_2\cdot NH_2$]

2-Methoxy-benzoesäure-sulfamid-(4), Methyläthersalicylsäure-sulfamid-(4) $C_8H_9O_5NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2-Methoxy-1-methylbenzol-sulfonsäure-(4)-amid (S. 253) mit $KMnO_4$ in wäßr. Lösung (BROMWELL, *Am.* 19, 574). — Krystalle. F: 211° (B.). — Gibt beim Schmelzen mit Ätzkali Salicylsäure-sulfamid-(4), beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° Salicylsäure (WALKER, *Am.* 19, 578).

S-[5-Sulfo-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure, S-Carboxymethyl-thiosalicylsäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-thiosalicylsäure-S-essigsäure $C_9H_8O_7S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure (Syst. No. 1928) durch Umsetzen mit löslichen Schwefelmetallen und Behandeln mit Chloressigsäure in Gegenwart von Alkali (Höchster Farbw., D. R. P. 200202; *C.* 1908 II, 552). — Beim Erhitzen mit Ätznatron entsteht eine (nicht beschriebene) Oxythionaphthensulfonsäure; erhitzt man jedoch mit Ätzkali erst auf 140—160°, dann auf 170—180°, so entsteht 3.6-Dioxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) [Formel: HO-Benzolring mit S und C(OH)=C·CO_2H] (Syst. No. 2615). — Monokaliumsalz. Nadeln. In heißem Wasser leicht löslich.

2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5), Salicylsäure-sulfonsäure-(5)[1], 5-Sulfo-salicylsäure[1] $C_7H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Salicylsäure mit SO_3-Dampf (MENDIUS, *A.* 103, 45, 50). Entsteht auch beim Erwärmen von Salicylsäure mit konz. Schwefelsäure (REMSEN,

[Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, HO_3S]

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

A. **179**, 107). Durch Erhitzen von Salicylsäure mit 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure auf 160° und Zersetzung des Produktes mit Wasser (PISANELLO, *G.* **18**, 351). Aus Salol mit heißer Schwefelsäure (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, **545**). Das Silbersalz entsteht durch Einwirkung von Silberoxyd auf Salicylaldehyd-sulfonsäure-(5) (S. 345) (BLAU, *M.* **18**, **134**). — *Darst.* Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen von 10 Tln. Salicylsäure mit 50 Tln. konz. Schwefelsäure, Abpressen des entstandenen Krystallbreis und Eintragen in gesättigte Kochsalzlösung (HIRSCH, *B.* **33**, 3238). — Krystallisiert beim langsamen Verdunsten der wäßr. Lösung in dünnen Nadeln. F: 120° (M.). In jedem Verhältnis löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). Hygroskopisch (M.). Die wäßr. Lösung löst Zink unter Wasserstoffentwicklung (M.). Zweibasisch gegen Lackmus (WEINLAND, KAPPELLER, *A.* **315**, 373). Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 747. Überführung in wasserlösliche Alkaliquecksilberverbindungen: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 216267; *C.* **1909** II, 2104. 5-Sulfo-salicylsäure gibt mit Borax in siedendem wäßr. Alkohol das Dinatriumsalz des Diborsäure-bis-[4-sulfo-2-carboxy-phenyl]-esters $Na_2C_{14}H_{10}O_{15}S_2B_2$ (s. u.) (BARTHE, *C. r.* **146**, 409). Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rotviolette Färbung (M.). — Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb der Schmelztemperatur unter Bildung von Salicylsäure und Phenol (M.). Liefert durch Einw. von Salpetersäure ein Gemenge von Nitrophenolen und Nitrosalicylsäuren; bei Anwesenheit von viel Schwefelsäure entsteht 3-Nitro-5-sulfo-salicylsäure (S. 413) (H.). Gibt beim Kochen mit Königswasser Chloranil (M.). Beim Schmelzen mit Ätzkali werden nur Salicylsäure und Phenol erhalten (REMSEN). 5-Sulfo-salicylsäure gibt mit Diazokörpern keine Farbstoffe (BLAU).

$NH_4C_7H_5O_6S + HF$. Rautenförmige Blättchen. Leicht löslich in Wasser (WEINLAND, STILLE, *A.* **328**, 146). — $NaC_7H_5O_6S + 2H_2O$. Blättchen (MENDIUS, *A.* **103**, 58). — $Na_2C_7H_4O_6S + 3H_2O$. Irreguläre sechsseitige Prismen (M.). — $KC_7H_5O_6S + 2H_2O$. Sehr feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol (M.). — $KNaC_7H_4O_6S + 4H_2O$ (M.). — $KC_7H_5O_6S + HF$. Klare Krystalle (WEINLAND, KAPPELLER, *A.* **315**, 372). Triklin pinakoidal (GOSSNER, *Z. Kr.* **38**, 521; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 550). — $KC_7H_5O_6S + 2HF$. Nadeln (W., K.). — $K_2C_7H_4O_6S + KC_7H_5O_6S + H_2O$ (M.). — $K_2C_7H_4O_6S + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (M.). — $RbC_7H_5O_6S + HF$ (W., K.). — $CuC_7H_4O_6S$. Äußerst leicht löslich in Wasser (M.). — $CuC_7H_4O_6S + Cu(OH)_2 + H_2O$. Grünes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (M.). — $Ag_2C_7H_4O_6S + H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (M.). — $MgC_7H_4O_6S + 3H_2O$ (M.). — $CaC_7H_4O_6S + H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol (M.). — $Ba(C_7H_5O_6S)_2 + 4H_2O$. Sechsseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.). — $BaC_7H_4O_6S + 3H_2O$. Pulver (M.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 3,31 Tle. wasserfreies Salz (PISANELLO, *G.* **18**, 352). — $ZnC_7H_4O_6S + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (M.). — $CdC_7H_4O_6S + 8H_2O$. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 12° 18,5 Tle. wasserfreies Salz (P.). — $PbC_7H_4O_6S$. Warzen. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.). — $PbC_7H_4O_6S + 2H_2O$. Krystallschuppen. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,36 Tle. wasserfreies Salz (P.). — $CoC_7H_4O_6S + 7H_2O$. Rötliche Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 26° 26 Tle. wasserfreies Salz (P.).

Diborsäure-bis-[4-sulfo-2-carboxy-phenyl]-ester $C_{14}H_{12}O_{15}S_2B_2$ $(HO_2C)(HO_3S)C_6H_3 \cdot O \cdot B(OH) \cdot O \cdot B(OH) \cdot O \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz $Na_2C_{14}H_{10}O_{15}S_2B_2$ entsteht aus Borax, gelöst in heißem Wasser, und 5-Sulfo-salicylsäure, gelöst in Alkohol (BARTHE, *C. r.* **146**, 409). — $Na_2C_{14}H_{10}O_{15}S_2B_2$. Weiße Krystalle mit $3H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in warmem Wasser, unlöslich in Äther. Reagiert sauer. Zerfällt beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung in Borsäure und 5-Sulfo-salicylsäure. Fällt Eiweißkörper in der Wärme vollständig aus. Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. oder alkohol. Lösung Violettfärbung. — $K_2Na_2C_{14}H_8O_{15}S_2B_2$. Tafeln.

2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5)-diäthylester, 5-Sulfo-salicylsäure-diäthylester $C_{11}H_{14}O_6S = C_2H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Sulfo-salicylsäure und Äthyljodid (MENDIUS, *A.* **103**, 62). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5)-diphenylester, 5-Sulfo-salicylsäure-diphenylester $C_{19}H_{14}O_6S = C_6H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Sulfo-salicylsäure, Phenol und $POCl_3$ bei 125° (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 546). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 172—173°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol. $FeCl_3$ färbt braun.

2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5)-di-β-naphthylester, 5-Sulfo-salicylsäure-di-β-naphthylester $C_{27}H_{18}O_6S = C_{10}H_7 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Sulfo-salicylsäure durch β-Naphthol und $POCl_3$ bei 140° (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 546). — Weißes Pulver (aus Pyridin durch Alkohol). Sehr wenig löslich in Eisessig.

2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5)-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester, Neutraler Guajacolester der 5-Sulfo-salicylsäure $C_{21}H_{18}O_8S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot$

$CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Sulfo-salicylsäure durch Erwärmen mit Guajacol und $POCl_3$ (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 547). — Nadeln. F: 112—113°.

3-Nitro-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5), 3-Nitro-salicylsäure-sulfonsäure-(5), 3-Nitro-5-sulfo-salicylsäure $C_7H_5O_8NS = HO_3S\cdot C_6H_2(OH)(NO_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. SAKELLARIOS, *B.* **55** [1922], 2847. — *B.* 100 g Salicylsäure werden durch ½-stdg. Erwärmen in 500 g konz. Schwefelsäure gelöst und die auf 30° erkaltete Flüssigkeit in Teilen von je 10 ccm mit einer Mischung von 90 g Salpetersäure + 270 g konz. Schwefelsäure versetzt, wobei die Temperatur nicht über 40° steigen darf (HIRSCH, *B.* **33**, 3240). — $BaC_7H_3O_8NS$. Gelbrote Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (H.).

2-Oxy-benzamidoxim-sulfonsäure-(x), Salicenylamidoxim-sulfonsäure-(x), x-Sulfo-salicenylamidoxim $C_7H_8O_5N_2S = HO_3S\cdot C_6H_3(OH)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ oder $HO_3S\cdot C_6H_3(OH)\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Aus Salicenylamidoxim (Bd. X, S. 98) und 10 Tln. konz. Schwefelsäure bei 150° (SPILKER, *B.* **22**, 2778). — Glänzende Krystallkrusten (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, verd. Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol, in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ba(C_7H_7O_5N_2S)_2$. Krystallinisch.

2-Oxy-benzoesäure-disulfonsäure-(x.x), Salicylsäure-disulfonsäure-(x.x), x.x-Disulfo-salicylsäure $C_7H_6O_9S_2 = (HO_3S)_2C_6H_2(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure mit überschüssiger Chlorsulfonsäure, zuletzt auf 180° (PISANELLO, *G.* **18**, 346). — Zerfließliche Nadeln mit $4H_2O$. — F: 80°; die wasserfreie Säure schmilzt unter Bräunung bei 145—146°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther. Wird durch $FeCl_3$ weinrot gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Phenol und Salicylsäure. — $Na_3C_7H_3O_9S_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $K_3C_7H_3O_9S_2 + 3H_2O$. Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen 57,1 Tle. wasserfreies Salz. Etwas löslich in Alkohol. — $Cu_3(C_7H_3O_9S_2)_2 + 12H_2O$. Grüne Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Ca_3(C_7H_3O_9S_2)_2 + 12H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_7H_3O_9S_2)_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen 2 Tle. Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Zn_3(C_7H_3O_9S_2)_2 + 15H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd_3(C_7H_3O_9S_2)_2 + 18H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $Pb_3(C_7H_3O_9S_2)_2 + 10H_2O$. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen 3 Tle. des wasserfreien Salzes.

2. *Sulfonsäuren der 3-Oxy-benzoesäure* $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 134).

3-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-3-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zusammenbringen von m-Oxybenzoesäure mit Schwefelsäureanhydrid (BARTH, *A.* **148**, 38; SENHOFER, *A.* **152**, 102). — Zeisiggrüne Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ (aus Wasser); F: 208°; zerfließlich; sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther; gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung (S.). — Beim Schmelzen mit Ätzkali entstehen Protocatechusäure und eine andere Säure, die Krystallwasser enthält, bei 189° schmilzt und mit Eisenchlorid keine Färbung erzeugt (REMSEN, *Z.* **1871**, 295; vgl. BARTH, *A.* **159**, 232). — $BaC_7H_4O_6S + 4\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser (S.). — $Cd(C_7H_5O_6S)_2 + 2H_2O$. Zerfließliche Krystallwarzen (S.). — $Pb_3(C_7H_3O_6S)_2$. Amorpher Niederschlag (S.).

CO_2H / —OH / SO_3H

3-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-3-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Kaliumsalz der 3.5-Disulfo-benzoesäure (S. 393) mit 3 Tln. KOH und so viel Wasser, daß ein dünner Brei entsteht, auf 160—165°; zur Reinigung stellt man das Bleisalz dar (HOPFGARTNER, *M.* **14**, 694). — Zerfließliche Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich bei 120°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Beim Schmelzen mit Kali entsteht 3.5-Dioxy-benzoesäure (Bd. X, S. 404). — $K_2C_7H_4O_6S + 3H_2O$. Prismen. Unlöslich in Alkohol. — $PbC_7H_4O_6S + 3\frac{1}{2}H_2O$. Haarfeine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

CO_2H / HO_3S— —OH

3-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x), x-Sulfo-3-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_6S = HO_3S\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von m-Carboxy-benzol-diazoniumsulfat in warmer konz. Schwefelsäure (GRIESS, *Z.* **1864**, 538; *J.* **1864**, 351). — Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. — Wird durch starke Salpetersäure in Schwefelsäure und 2.4.6-Trinitro-3-oxybenzoesäure (Bd. X, S. 148) zersetzt. — $BaC_7H_4O_6S$. Schwer lösliche Prismen.

3-Oxy-benzoesäure-disulfonsäure-(x.x), x.x-Disulfo-3-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_9S_2 = (HO_3S)_2C_6H_2(OH)\cdot CO_2H$. *B.* 2.4.6-Trisulfo-3-oxy-benzoesäure (s. u.) zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Bariumcarbonat in Schwefelsäure und x.x-Disulfo-3-oxy-benzoesäure (KRETSCHY, *B.* **11**, 862). — $Ba_3(C_7H_3O_9S_2)_2 + 8H_2O$. Schuppen.

3-Oxy-benzoesäure-trisulfonsäure-(2.4.6), 2.4.6-Trisulfo-3-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_{12}S_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41** [1919], 2029, 2037. — *B.* Man erhitzt 10 g m-Oxy-benzoesäure, 20 g konz. Schwefelsäure, 15 g P_2O_5 und 20 g SO_3 5—6 Stdn. auf 250°; den Röhreninhalt neutralisiert man mit Kalk, reinigt das Calciumsalz durch Umkrystallisieren aus Wasser und fällt die Lösung desselben durch Bleiessig; der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt (KRETSCHY, *B.* **11**, 858). — Honiggelber Sirup. Enthält bei 100° noch $4H_2O$ (K.). Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv carminrote Färbung (K.). — Wird beim Schmelzen mit Ätzkali total verbrannt (K.). Zerfällt bei längerem Kochen mit Bariumcarbonat in $BaSO_4$ und das Bariumsalz der x.x-Disulfo-3-oxy-benzoesäure (K.). — Salze: K. — $K_4C_7H_2O_{12}S_3 + 2H_2O$. — $K_5C_7HO_{12}S_3 + 2H_2O$. — $Cu_2C_7H_2O_{12}S_3$ (bei 225°). — $Ba_2C_7H_2O_{12}S_3$ (bei 200°). Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt. — $Cd_2C_7H_2O_{12}S_3 + 3H_2O$. — $Pb_2C_7H_2O_{12}S_3 + 8H_2O$. Nadeln. — $Pb_5(C_7HO_{12}S_3)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Löslich in kochendem Wasser.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, SO_3H (2), OH (3), SO_3H (4), HO_3S (6)]

3. ***Sulfonsäuren der 4-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 149).

4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-4-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen in das mit Wasser angerührte saure Bariumsalz der 4-Amino-2-sulfo-benzoesäure (Syst. No. 1928) und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser (HEDRICK, *Am.* **9**, 415). — Zerfließlich. — $CaC_7H_4O_6S + 5H_2O$. Trikline Säulen (GILL, *Am.* **9**, 417). — $Ba(C_7H_5O_6S)_2$. Unlösliches Pulver. — $Ba_3(C_7H_3O_6S)_2$.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, SO_3H (2), OH (4)]

4-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-4-methoxy-benzoesäure, 2-Sulfo-anissäure[1]) $C_8H_8O_6S = HO_3S\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der 4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) (S. 258) mit $KMnO_4$-Lösung (PARKS, *Am.* **15**, 334). — *Darst.* Man kocht das Sulfinid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<^{CO}_{SO_2}>NH$ (Syst. No. 4300) mit 8 Tln. Wasser und 1 Tl. konz. Salzsäure (MOALE, *Am.* **20**, 291). — Krystalle mit $2^1/_2 H_2O$ (M.). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 104° (M.); F: 104° (P.). — $KC_8H_7O_6S + H_2O$. Nadeln (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (M.). — $Mg(C_8H_7O_6S)_2 + 3H_2O$. Weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (M.). — $MgC_8H_6O_6S$. Außerordentlich leicht löslich in Wasser (M.). — $Ca(C_8H_7O_6S)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (M.). — $CaC_8H_6O_6S + 1^1/_2 H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (M.). — $Ba(C_8H_7O_6S)_2 + 4H_2O$. Nadeln (P.). — $Pb(C_8H_7O_6S)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.). — $PbC_8H_6O_6S + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (M.).

4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-4-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zusammenbringen von p-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) mit Schwefelsäureanhydrid (KÖLLE, *A.* **164**, 150). Beim Erwärmen von 1 Tl. entwässerter p-Oxy-benzoesäure oder p-Oxy-benzid (Bd. X, S. 154) mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade; beim Verdünnen mit Wasser und Erkaltenlassen krystallisiert die gebildete Sulfonsäure aus; man bindet sie an Baryt (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 196). — Zerfließliche Nadeln (Kö.), Tafeln (KL.). Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (Kö.). Gibt beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure (Kö.; KL.). Wird von Eisenchlorid blutrot (Kö.), kirschrot (KL.) gefärbt. — $KC_7H_5O_6S + H_2O$. Quadratische Prismen und Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser (KL.). — $K_2C_7H_4O_6S + H_2O$. Strohgelbe Nadeln (Kö.). — $K_3C_7H_3O_6S + 2H_2O$. Strohgelbe Tafeln (Kö.). — $CuC_7H_4O_6S$ (bei 100°). Dunkelgrünes amorphes Pulver (Kö.). — $Ag_2C_7H_4O_6S$. Mikroskopische Krystalle (Kö.), undeutliche Prismen (KL.). — $Ba_3(C_7H_3O_6S)_2$. Amorphes Pulver (Kö.). — $BaC_7H_4O_6S + 3^1/_2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (Kö.). — $BaC_7H_4O_6S + 4H_2O$. Stark glänzende, schräg abgeschnittene Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser; verliert bei 120—130° $3^1/_2H_2O$, den Rest noch nicht bei 190° (KL.). — $CdC_7H_4O_6S + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (Kö.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, SO_3H (3), OH (4)]

4-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-4-methoxy-benzoesäure, 3-Sulfo-anissäure[1]) $C_8H_8O_6S = HO_3S\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.

[1]) Bezifferung der Anissäure in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

PARKS, *Am.* **15**, 337. — *B.* Durch Erwärmen von Anissäure mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ZERVAS, *A.* **103**, 339). — Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (Z.). — Liefert beim Schmelzen mit überschüssigem KOH Protocatechusäure (MALIN, *A.* **152**, 110). — $BaC_8H_6O_6S + H_2O$. Leicht lösliche Krystalle (Z.). — $PbC_8H_6O_6S + H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, fast unlöslich in Alkohol (Z.).

4-Oxy-benzoesäure-sulfamid-(3), 3-Sulfamid-4-oxy-benzoesäure $C_7H_7O_5NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Sulfamid-anissäure (s. u.) mit Kalilauge (ALLEMAN, *Am.* **31**, 41). — Prismen (aus Alkohol). F: 258°; zersetzt sich bei 265°. Löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit KOH auf höhere Temperaturen wird Protocatechusäure gebildet. — $NaC_7H_6O_5NS + 4H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2 + 6^1/_2 H_2O$. Büschel. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

4-Methoxy-benzoesäure-sulfamid-(3), 3-Sulfamid-4-methoxy-benzoesäure, 3-Sulfamid-anissäure $C_8H_9O_5NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methoxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3)-amid (S. 259) mit $KMnO_4$-Lösung (METCALF, *Am.* **15**, 315; ALLEMAN, *Am.* **31**, 37). — Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 276—277°; schwer löslich in Wasser (A.). — $NaC_8H_8O_5NS + 3H_2O$. Schwach gelbliche Nadeln. Unlöslich in Alkohol (A.). — $KC_8H_8O_5NS + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (A.). — $Mg(C_8H_8O_5NS)_2 + 6H_2O$. Nadeln (A.). — $Ca(C_8H_8O_5NS)_2 + 5H_2O$. Nadeln (A.). — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (M.). — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (A.).

4-Äthoxy-benzoesäure-sulfamid-(3), 3-Sulfamid-4-äthoxy-benzoesäure $C_9H_{11}O_5NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht analog der Methoxyverbindung (s. o.) (METCALF, *Am.* **15**, 309). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt gegen 230—231° unter Zersetzung. — $Ba(C_9H_{10}O_5NS)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

2. Sulfonsäure der 4-oder der 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 225 bezw. 227).

4 oder 6-Methoxy-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6 oder 4)-amid, 4 oder 6-Methoxy-m-toluylsäure-sulfonsäure-(6 oder 4)-amid, 6 oder 4-Sulfamid-4 oder 6-methoxy-m-toluylsäure[1] $C_9H_{11}O_5NS$, s. die nebenstehenden Formeln. *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6)-amid (S. 263) mit Kaliumpermanganat (SHOBER, KIEFER, *Am.* **19**, 390). — Nadeln mit $1H_2O$. F: 236—238°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $Ca(C_9H_{10}O_5NS)_2 + 7H_2O$. Tafeln. — $Ba(C_9H_{10}O_5NS)_2 + 7H_2O$. Tafeln.

[Formeln: Benzolring mit CO_2H, $H_2N \cdot SO_2$, CH_3, OCH_3 oder Benzolring mit CO_2H, $CH_3 \cdot O$, CH_3, $SO_2 \cdot NH_2$]

3. Sulfonsäure der β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 244).

β-[x-Sulfo-4-oxy-phenyl]-propionsäure, Hydro-p-cumarsäure-eso-sulfonsäure, Sulfophloretinsäure $C_9H_{10}O_6S = HO_3S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Hydro-p-cumarsäure mit Schwefelsäureanhydrid (NACHBAUR, *J. pr.* [1] **75**, 45; *J.* **1858**, 271). — Sehr saurer Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na_2C_9H_8O_6S$. — $MgC_9H_8O_6S + 5H_2O$. Gummiartig. — $CaC_9H_8O_6S + 4H_2O$. Krystallinisch. — $BaC_9H_8O_6S + 3H_2O$. Rhomboederähnliche Krystalle. Unlöslich in Alkohol.

4. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_3$.

1. ***Sulfonsäure der 3-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 271).

3-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure-sulfonsäure-(6), 6-Sulfo-3-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_6S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KELBE, v. CZARNOMSKI, *A.* **235**, 284. — *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) (S. 139) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (R. MEYER, BONER, *A.* **220**, 33). — Das Bariumsalz geht bei wiederholtem Abdampfen mit konz. Salzsäure in das Salz der (nicht näher beschriebenen) 6-Sulfo-3-isopropenyl-benzoesäure über. — $BaC_{10}H_{10}O_6S$. Blättchen. In heißem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem. — $PbC_{10}H_{10}O_6S$.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, HO_3S, $C(OH)(CH_3)_2$]

[1]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

4. ***Sulfonsäure der 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_3$ = HO·$C(CH_3)_2·C_6H_4·CO_2H$ (Bd. X, S. 272).

4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man 50 g des Kaliumsalzes der Cymol-sulfonsäure-(2) (S. 140) und 30 g KOH in 500 ccm Wasser löst und zur kochenden Lösung allmählich $2^1/_2$ l $KMnO_4$-Lösung (40 g $KMnO_4$ im Liter) zufügt; das überschüssige $KMnO_4$ wird durch Alkohol zerstört, die filtrierte Lösung genau mit H_2SO_4 neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mit $80^0/_0$igem Alkohol ausgekocht (R. MEYER, BAUR, *A.* **220**, 8; vgl. R. M., BONER, *A.* **220**, 29). — Wird in alkal. Lösung von $KMnO_4$ nicht angegriffen (R. M., BAUR). Das Kaliumsalz geht beim Abdampfen mit konz. Salzsäure in das Salz der (nicht weiter beschriebenen) 2-Sulfo-4-isopropenyl-benzoesäure über (R. M., BAUR). — $K_2C_{10}H_{10}O_6S + 5H_2O$. Tafeln (aus Wasser), Blättchen (aus $80^0/_0$igem Alkohol). Triklin pinakoidal (SANSONI, *A.* **220**, 11; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 722). Verliert über Schwefelsäure 3 H_2O; krystallisiert aus Alkohol in Nadeln mit 2 H_2O; sehr leicht löslich in Wasser; gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (R. M., BAUR). — $BaC_{10}H_{10}O_6S + H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (R. M., BAUR). — $PbC_{10}H_{10}O_6S$. Ähnelt dem Bariumsalz (R. M., BONER, *A.* **220**, 35).

CO_2H / SO_3H / $C(OH)(CH_3)_2$

5. Sulfonsäure der δ-Oxy-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure $C_{11}H_{14}O_3$ = $C_6H_5·CH(OH)·CH_2·CH_2·CH_2·CO_2H$.

Sulton der γ-Brom-δ-oxy-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure-β-sulfonsäure $C_{11}H_{11}O_5BrS$ = $C_6H_5·HC·CHBr·CH·CH_2·CO_2H$ / O ——— SO_2, s. Syst. No. 2850.

b) Sulfonsäure einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-12}O_3$.

Podocarpinsäure-sulfonsäure, Sulfopodocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_6S$ = $HO_3S·C_{16}H_{19}(OH)·CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. Podocarpinsäure (Bd. X, S. 326) mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 60° (OUDEMANS, *A.* **170**, 232). — Amorphe wachsähnliche Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2C_{17}H_{20}O_6S + 7H_2O$. — $CaC_{17}H_{20}O_6S + 7H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{17}H_{21}O_6S)_2 + 6H_2O$. Krystalle. In Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz. — $BaC_{17}H_{20}O_6S + 8H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol.

c) Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_3$.

1. ***Sulfonsäure der 2-Oxy-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_3$ = $HO·C_{10}H_6·CO_2H$ (Bd. X, S. 328).

2-Oxy-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(6), 6-Sulfo-2-oxy-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf 2-Oxy-naphthoesäure-(1) bei 20—25° (SEIDLER, D. R. P. 53343; *Frdl.* **2**, 248). — Nadeln. Geht beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf 60° unter CO_2-Abspaltung in Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 282) über.

CO_2H / OH / HO_3S

2. ***Sulfonsäuren der 1-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3$ = $HO·C_{10}H_6·CO_2H$ (Bd. X, S. 331).

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. 1-Oxy-naphthoesäure-(2) in ein gekühltes Gemisch von 2 Tln. rauchender Schwefelsäure (mit $20^0/_0$ SO_3) und 3 Tln. konz. Schwefelsäure (KÖNIG, *B.* **22**, 787; DAHL & Co., D. R. P. 51715; *Frdl.* **2**, 261). — Schimmernde Nadeln mit 5 H_2O (aus heißem Wasser); leicht löslich in Wasser und Alkohol; die alkal. Lösung fluoresciert blau (K., *B.* **22**, 787). — Zerfällt schon beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr unter Bildung von CO_2 und α-Naphthol (K., *B.* **23**, 806). Beim Erwärmen mit verd.

OH / CO_2H / SO_3H

Salpetersäure bildet sich 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617); beim Behandeln mit einer eisessigsauren Lösung von konz. Salpetersäure entsteht 4-Nitro-1-oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) (K., *B.* **23**, 806). Liefert bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid 2-Benzol-azo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2159) (K., *B.* **23**, 806). — Salze: K., *B.* **22**, 787. $NaC_{11}H_7O_6S$ (bei 120°). Nadeln (aus Wasser). — $Na_3C_{11}H_5O_6S$ (bei 120°). Nadeln. — $Ba(C_{11}H_7O_6S)_2$ (bei 120°). Flockiger mikrokrystallinischer Niederschlag. — $BaC_{11}H_6O_6S$ (bei 120°). Nadeln (aus heißem Wasser).

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7), 7-Sulfo-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Lösen von 4.7-Disulfo-1-oxy-naphthoesäure-(2) (s. u.) in heißer verd. Schwefelsäure (Kp: 160°) und kurzes Erwärmen auf 140—145° (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1460). — Nadeln (aus heißem Wasser + HCl) bezw. gelatinöse, aus haarfeinen Nadeln bestehende Masse (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Mineralsäuren. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung indigblau. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 274) über. — Saures Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in NaCl-Lösung. — $Ba(C_{11}H_7O_6S)_2$. Sehr wenig lösliche Nädelchen. Die alkal. Lösungen der Salze fluorescieren gelblichgrün.

OH; HO_3S—; —CO_2H

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(4.7), 4.7-Disulfo-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_8O_9S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. 1-Oxy-naphthoesäure-(2) in ein gekühltes Gemisch von 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (mit 20%, SO_3) und 3 Tln. konz. Schwefelsäure (KÖNIG, *B.* **22**, 788; SEIDLER, D. R. P. 56328; *Frdl.* **2**, 263). — Nadeln mit 4 H_2O (aus Wasser); sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; die alkal. Lösung fluoresciert stark blaugrün (K.). Wird durch wenig $FeCl_3$-Lösung in saurer Lösung violettblau gefärbt; durch Soda geht die Farbe in Braunrot über (FRIEDLÄNDER, ZINBERG, *B.* **29**, 38). — 4.7-Disulfo-1-oxy-naphthoesäure-(2) gibt beim längeren Kochen mit 3%iger Salzsäure Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 279), beim Erhitzen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure auf 140° 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (FR., TAUSSIG, *B.* **30**, 1460). Durch Verschmelzen mit NaOH entsteht 1.7-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) (S. 419) (FR., Z.) bezw. 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (S. 306) (BINDSCHEDLER, D. R. P. 81938; *Frdl.* **4**, 568). — $Na_2C_{11}H_6O_9S_2 + 6H_2O$. Tafeln (FR., Z.). — $K_2C_{11}H_6O_9S_2$ (bei 120°). Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in heißem Wasser (K.). — $Ba(C_{11}H_7O_9S_2)_2 + 6H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (FR., Z.). — $Ba_3(C_{11}H_5O_9S_2)_2$ (bei 120°). Nadeln (aus Wasser) (K.).

OH; HO_3S—; —CO_2H; SO_3H

3. ***Sulfonsäuren der 3-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 333).

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2), *β*-Oxynaphthoesulfonsäure S $C_{11}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 7-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) beim Behandeln von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 2—4 Tln. konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure (SCHMID, *B.* **26**, 1115; HIRSCH, *B.* **26**, 1177; vgl. HOSAEUS, *B.* **26**, 671). Je höher dabei die Temperatur ist, um so mehr bildet sich von der 7-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) (SCH.). — *Darst.* s. unten bei 7-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2). — Nadeln mit 4 H_2O (aus Wasser) (Ho.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 3-Sulfo-phthalsäure (S. 405) (SCH.). Beim Schmelzen des bei 150° getrockneten Natriumsalzes mit 5 Tln. KOH und etwas Wasser entsteht 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 444) (Ho.; SCH.; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 69357; *Frdl.* **3**, 506). Liefert mit Natriumdisulfit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8), mit Ammoniumsulfit + NH_3 Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8), mit Natriumdisulfit + Anilin N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (BUCHERER, *C.* **1903** II, 42). — Saures Natriumsalz. Dünne farblose Nadeln (B.). — $BaC_{11}H_6O_6S + 5H_2O$. Nadeln (Ho.).

—CO_2H; —OH; SO_3H

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7), 7-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2), *β*-Oxynaphthoesulfonsäure L $C_{11}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei 5-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2). — *Darst.* Man erhitzt 50 g 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 180 g Schwefelsäure (67° Bé) 12 Stdn. auf 60°, gießt nach beendeter Sulfurierung in 1 l Wasser und fügt zu der 35° warmen

HO_3S—; —CO_2H; —OH

Flüssigkeit so viel Kochsalz (100 bis 150 g), daß sich nur das saure Natriumsalz der 7-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) in Gestalt quadratischer Tafeln oder gelber Nadeln ausscheidet. Sobald auch die dünnen weißen Nadeln des Salzes der 5-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) herauskommen, saugt man ab und bringt dieses Salz aus dem Filtrat durch fortgesetztes Aussalzen zur Abscheidung. Beide Rohsalze werden durch Umkrystallisieren rein erhalten (BUCHERER, *C.* **1903** II, 42). Trennung der beiden Säuren in Form der Calciumsalze: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 69357; *Frdl.* 3, 506. — 7-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) ist in konz. oder 50%iger Schwefelsäure leichter löslich als die 5-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2); dagegen ist sie wesentlich schwerer löslich: 1. als freie Säure in Wasser oder stark verd. Schwefelsäure, 2. als saures Natriumsalz in Wasser oder verd. wäßr. oder schwefelsaurer Lösung, 3. als Calciumsalz in den beim Auskalken der Sulfurierungsmasse erhaltenen Flüssigkeiten (B.). — $KMnO_4$ oxydiert zu 4-Sulfo-phthalsäure (SCHMID, *B.* **26**, 1116). Beim Erhitzen mit 2 Tln. KOH auf 280—300° entsteht 3.7-Dioxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 444) (SCH.; Ges. f. chem. Ind., D. R. P 69357; *Frdl.* 3, 506). Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 280° entstehen 7-Sulfo-3-amino-naphthoesäure-(2) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (SCHMID). 7-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) liefert mit Natriumdisulfitlösung Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6), mit Ammoniumsulfit + NH_3 Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6), mit Natriumdisulfit + Anilin N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (B.). Gibt beim Erhitzen der wäßr. Lösung mit Chloroform und Natronlauge 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(6) (S. 421) (GEIGY & Co., D. R. P. 98466; *C.* **1898** II, 836; *Frdl.* 5, 142). — $NaC_{11}H_7O_6S$. Weiße Quadrate oder gelbe Nadeln; erstere gehen bei Berührung mit Wasser in letztere über (B.).

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(5.7), 5.7-Disulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_8O_9S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) oder 5-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) oder 7-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) mit 2—4 Tln. rauchender Schwefelsäure (24% SO_3) auf 100—140° (SCHMID, *B.* **26**, 1118).

HO_3S—[Naphthalinring]—CO_2H, —OH, SO_3H

2. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_4$.

1. *Sulfonsäure der 2.4-Dioxy-benzoesäure* $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 377).

2.4-Dioxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x), β-Resorcylsäure-sulfonsäure-(x), x-Sulfo-β-resorcylsäure $C_7H_6O_7S = HO_3S \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dioxy-benzoesäure (Bd. X, S. 377) mit konz. Schwefelsäure (SENHOFER, BRUNNER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **80** II, 514; *J.* **1880**, 837). — *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. bei 100° getrocknete 2.4-Dioxy-benzoesäure mit 4—5 Tln. konz. Schwefelsäure im Wasserbade, verdünnt die Lösung mit Wasser und schüttelt sie mit Äther aus; die wäßr. Lösung wird dann in der Siedehitze mit einem Überschuß von $PbCO_3$ behandelt; man filtriert die unlöslichen Bleisalze ab und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein (ZEHENTER, *M.* 2, 469). — Hygroskopische Nadeln (aus Wasser), die nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum 2 H_2O enthalten (Z.). Zersetzt sich bereits bei 100° (Z.). Leicht löslich in kaltem Wasser und in heißem Alkohol (Z.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrote Färbung, mit Chlorkalk eine hellrote Färbung (Z.). Wird von Ätzkali erst bei 320° angegriffen (Z.). — $K_2C_7H_4O_7S + 3^1/_2 H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (Z.). — $Cu_3(C_7H_3O_7S)_2 + 15H_2O$. Grüne Krusten (Z.). — $Ag_2C_7H_4O_7S + 2H_2O$. Nadelbüschel. Leicht löslich in Wasser (Z.). — $Ba(C_7H_5O_7S)_2 + 3 H_2O$ (bei 100°). Krystallpulver (Z.). — $BaC_7H_4O_7S + 2H_2O$. Prismen (S., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser (Z.). — $PbC_7H_4O_7S + 2H_2O$. Vierseitige Prismen (Z.).

2. *Sulfonsäure der 2.5-Dioxy-benzoesäure* $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 384).

2.5-Dioxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x), Gentisinsäure-sulfonsäure-(x), x-Sulfo-gentisinsäure $C_7H_6O_7S = HO_3S \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Gentisinsäure mit 5 Tln. H_2SO_4 und 1 Tl. P_2O_5 auf 130° (SENHOFER, SARLEY, *M.* **2**, 454). — Nadeln. — $K_2C_7H_4O_7S + H_2O$. Vierseitige Prismen. In Wasser nicht sehr leicht löslich. — $Ba(C_7H_5O_7S)_2 + 8^1/_2H_2O$. Nadeln. Wird von heißem Wasser zum Teil in freie Säure und das neutrale Salz zerlegt. Enthält bei 130° noch 1 H_2O. — $BaC_7H_4O_7S + 2H_2O$. Blättchen. Ist, einmal ausgeschieden, in Wasser nicht mehr löslich. Enthält bei 130° noch $^1/_2H_2O$. — $PbC_7H_4O_7S + 2H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in heißem Wasser. Enthält bei 130° noch 1 H_2O.

b) Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_4$.

1. *Sulfonsäure der 1.7-Dioxy-naphthoesäure-(2)* $C_{11}H_8O_4 = (HO)_2C_{10}H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 443).

1.7-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-1.7-dioxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 1 Tl. 4.7-Disulfo-1-oxy-naphthoesäure-(2) (S. 417) mit 4 Tln. NaOH bei 220—240° (FRIEDLÄNDER, ZINBERG, *B.* **29**, 38; BINDSCHEDLER, D. R. P. 84653; *Frdl.* **4**, 615). — Wird durch $FeCl_3$ in schwach saurer Lösung grünlichblau gefärbt (F., Z.). — Mit verd. Schwefelsäure bei 140° entsteht 1.7-Dioxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 443) (F., Z.). Durch Erhitzen mit Natronlauge auf 140—160° entsteht 1.7-Dioxy-naphthalinsulfonsäure-(4) (S. 306) (BINDSCHEDLER, D. R. P. 83965; *Frdl.* **4**, 569). Verwendung für Azofarbstoffe: B., D. R. P. 96930; *Frdl.* **4**, 974; *C.* **1898 II**, 320; sowie *Schultz, Tab.* No. 396, 399, 427, 429, 430. — $NaC_{11}H_7O_7S$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (F., Z.).

OH
HO— —CO_2H
SO_3H

2. *Sulfonsäure der 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)* $C_{11}H_8O_4 = (HO)_2C_{10}H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 444).

3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7), 7-Sulfo-3.5-dioxy-naphthoesäure-(2), Nigrotinsäure $C_{11}H_8O_7S$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 5.7-Disulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) mit 2—3 Tln. KOH bei 210—240° (SCHMID, *B.* **26**, 1113; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 67000; *Frdl.* **3**, 505). Beim Verkochen von diazotierter 5-Oxy-3-amino-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) mit verd. Schwefelsäure (SCH., *B.* **26**, 1121). — Reinigung des technischen Produktes durch Überführung in das p-Toluidinsalz: BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 287. — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (SCH.). — Läßt sich durch Erhitzen in alkal. Lösung mit Disulfitlösung auf dem Wasserbade in 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (S. 306), durch Erhitzen mit Ammoniak und konz. Ammoniumsulfitlösung im Autoklaven auf 140—150° in 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1926) überführen (B., SEYDE). Beim Kochen mit Disulfitlösung und p-Toluidin werden viel 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) und geringe Mengen 7-p-Toluidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) erhalten (B., SEYDE). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 71202, 75258, 80912, 83244, 84546; *Frdl.* **3**, 650, 698; **4**, 968, 969, 972; sowie ferner *Schultz, Tab.* No. 352, 428. — $Ba(C_{11}H_7O_7S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.).

HO_3S— —CO_2H
—OH
OH

c) Sulfonsäure einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-24}O_4$.

2.4-Dioxy-triphenylessigsäure-sulfonsäure-(5) $C_{20}H_{16}O_7S$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Das Tetraammoniumsalz entsteht aus dem Monoammoniumsalz des Lactons der 2.4-Dioxy-triphenylessigsäure-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2633) und starkem Ammoniak (v. LIEBIG, *A.* **360**, 247). — $(NH_4)_2C_{20}H_{14}O_7S + 4H_2O$. Nadeln. — $(NH_4)_4C_{20}H_{12}O_7S + 6H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_4C_{20}H_{12}O_7S + C_2H_6O + 6H_2O$. Rechteckige Stäbchen. — $Na(NH_4)_3(C_{20}H_{14}O_7S)_2 + 12H_2O$. Rhomben oder Prismen. — $K_2C_{20}H_{14}O_7S + 5H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $K_4C_{20}H_{12}O_7S + C_2H_6O + 6H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $(NH_4)KC_{20}H_{14}O_7S + 6H_2O$. Krystalle.

$C \cdot CO_2H$
—OH
HO_3S—
OH

2-Oxy-4-acetoxy-triphenylessigsäure-sulfonsäure-(5) $C_{22}H_{18}O_8S = HO_3S \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Monoammoniumsalz des Lactons der

2.4-Dioxy-triphenylessigsäure-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2633) durch Erwärmen mit Acetylchlorid (v. LIEBIG, *A.* **360**, 255). Durch gelindes Erwärmen des Lactons der 2-Oxy-4-acetoxy-triphenylessigsäure (Syst. No. 2518) mit der vierfachen Menge starker Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Ammoniumsulfat (v. L.). — $NH_4C_{22}H_{17}O_8S$. Blättchen (aus Wasser).

3. Sulfonsäure einer Oxy-carbonsäure mit 5 Sauerstoffatomen.

3.4.5-Trioxy-benzoesäure-sulfonsäure-(2), Gallussäuresulfonsäure, Sulfogallussäure $C_7H_6O_8S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von bei 120° getrockneter Gallussäure (Bd. X, S. 470) in Schwefelsäure von 25% Anhydrid-Gehalt, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen darf, oder durch Lösen der Gallussäure in Schwefelsäuremonohydrat und allmähliches Eintragen von rauchender Schwefelsäure mit 40% Anhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 74602; *Frdl.* **3**, 859). — Krystallinische Krusten (aus Wasser). — Kaliumsalz. Amorph. Wird von $FeCl_3$ in wäßr. Lösung intensiv blauviolett bis blauschwarz gefärbt. — $BaC_7H_4O_8S + H_2O$. Nädelchen. Wird bei längerem Erhitzen auf 150—160° wasserfrei. Schwärzt sich im feuchten Zustande an der Luft. — $OBiC_7H_5O_8S$. Gelbes amorphes Pulver.

CO_2H, SO_3H, HO, OH, OH

K. Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

1. **Sulfonsäure der 2-α-Naphthoyl-benzoesäure** $C_{18}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 782).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[x-sulfo-naphthoyl-(1)]-benzoesäure $C_{18}H_8O_6Cl_4S = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[naphthoyl-(1)]-benzoesäure (Bd. X, S. 783) und H_2SO_4 bei 100° (GRAEBE, PETER, *A.* **340**, 262). — Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Salzsäure.

2. **Sulfonsäure der 2-[4-Phenyl-benzoyl]-benzoesäure** $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 786).

[2-(4-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure]-sulfonsäure-(x) $C_{20}H_{14}O_6S = HO_3S \cdot C_{19}H_{12}O \cdot CO_2H$. *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen einer Lösung von 5 g 2-[4-Phenyl-benzoyl]-benzoesäure in 25 ccm konz. Schwefelsäure (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 146). — Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{20}H_{12}O_6S + 2H_2O$. Krystallkruste. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. Sulfonsäure einer Oxo-carbonsäure mit 4 Sauerstoffatomen.

Anthrachinon-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(5 oder 7) $C_{15}H_8O_7S = HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Anthrachinon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 835) mit 1 Tl. rauchender Schwefelsäure (40% SO_3-Gehalt) auf 160° (PERKIN, COPE, *Soc.* **65**, 844). — Erhitzt man 10 g des Natriumsalzes mit 30 g NaOH und 2 g KNO_3 in 240 ccm Wasser 2 Stdn. unter Druck auf 160°, so entsteht eine 6- oder 7-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 1010); erhitzt man 10 g des Natriumsalzes mit 50 g NaOH und 3 g $NaNO_3$ in etwas Wasser 6 Stdn. unter Druck auf 190—200°, so wird eine 5.6- oder 7.8-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 1035) gebildet. — $Na_2C_{15}H_6O_7S$ (bei 140°). Nadeln. Unlöslich in Alkohol. — $BaC_{15}H_6O_7S$ (bei 140°). Krystallinischer Niederschlag.

3. Sulfonsäure einer Oxo-carbonsäure mit 6 Sauerstoffatomen.

$a.a'$-Diphenyl-ketipinsäure-amid-nitril-sulfonsäure-(x) $C_{18}H_{14}O_6N_2S = HO_3S \cdot C_{16}H_{11}O_2(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt das Dinitril der $a.a'$-Diphenyl-ketipinsäure (Bd. X, S. 912) 1 Stde. mit konz. Schwefelsäure auf 100° und gießt nach dem Erkalten in das 4-fache Volumen Wasser (VOLHARD, HENKE, *A.* **282**, 47). — Gelbe Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 300°. Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen mit Soda unter Abspaltung der Verbindung $C_6H_5 \cdot CH<\begin{matrix} CO \cdot CO \\ CO \cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3237). — $NaC_{18}H_{13}O_6N_2S + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $Ba(C_{18}H_{13}O_6N_2S)_2 + 3H_2O$. Dunkelgelbe Prismen (aus Wasser).

L. Sulfonsäure einer Oxy-oxo-carbonsäure.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(6), 7-Sulfo-3-oxy-4-formyl-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 417) mit Natronlauge und Chloroform (GEIGY & Co., D. R. P. 98466; *C.* **1898** II, 836; *Frdl.* **5**, 142). — Saures Natriumsalz. Gelber Niederschlag.

CHO
-OH
HO_3S- -CO_2H

M. Sulfonsäuren der Sulfinsäuren.

Sulfonsäuren der Sulfinsäuren $C_{10}H_8O_2S$.

1. *Sulfonsäuren der Naphthalin-sulfinsäure-(1)* $C_{10}H_8O_2S = HO_2S \cdot C_{10}H_7$ (S. 15).

Naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_8O_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Kupferpulver in eine eisgekühlte salzsaure Lösung von diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923), die mit SO_2 gesättigt ist (GATTERMANN, *B.* **32**, 1146). — $NaC_{10}H_7O_5S_2 + H_2O$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser).

SO_2H
-SO_3H

Naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von Kupferpulver in eine eisgekühlte salzsaure Lösung von diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923), die mit SO_2 gesättigt ist (G., *B.* **32**, 1145; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 95830; *C.* **1898** I, 813). — Asbestähnliche Nadeln (aus Wasser). — Geht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat glatt in die Naphthalin-disulfonsäure-(1.4) (S. 212) über (G., *B.* **32**, 1156). — $NaC_{10}H_7O_5S_2$. Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (B. & Co.). — Das Bariumsalz ist in kaltem wie heißem Wasser äußerst schwer löslich (B. & Co.).

SO_2H
SO_3H

2. *Sulfonsäure der Naphthalin-sulfinsäure-(2)* $C_{10}H_8O_2S = HO_2S \cdot C_{10}H_7$ (S. 16).

Naphthalin-sulfinsäure-(2)-disulfonsäure-(4.8) $C_{10}H_8O_8S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von Kupferpulver in eine eisgekühlte salzsaure Lösung von diazotierter Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.8) (Syst. No. 1924), die mit SO_2 gesättigt ist (G., *B.* **32**, 1146). — $Na_2C_{10}H_6O_8S_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol).

SO_3H
-SO_2H
SO_3H

VII. Seleninsäuren und Selenonsäuren.

Benzolseleninsäure $C_6H_6O_2Se = C_6H_5 \cdot SeO_2H$. *B.* Das Nitrat $C_6H_5 \cdot SeO_2H + HNO_3$ entstehen beim Eintragen von gepulvertem Diphenyldiselenid (Bd. VI, S. 346) in 40 Tle. Salpetersäure (D: 1,4) (KRAFFT, LYONS, *B.* **29**, 427). Aus Benzolselenonsäure (s. u.) bei der Behandlung mit konz. Salzsäure (DOUGHTY, *Am.* **41**, 334). — Platten (aus Wasser). F: 122° (D.), 122—124° (STOECKER, KRAFFT, *B.* **39**, 2200). Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser (D.). — Liefert bei der Reduktion mit Zn und Salzsäure Selenophenol (Bd. VI, S. 345) (ST., K.). Gibt beim Erhitzen auf 130° Benzolseleninsäureanhydrid (s. u.) (D.). — $Cu(C_6H_5O_2Se)_2$. Hellblaue Schuppen. Verpufft beim Erhitzen (ST., K.). — $AgC_6H_5O_2Se$. Krystallinischer Niederschlag (K., L.; ST., K.). — $Ba(C_6H_5O_2Se)_2$. Blättchen (aus Wasser) (ST., K.). — Verbindung $C_6H_6O_2Se + HNO_3$. Nadeln (K., L.). Schmilzt bei ca. 112° und verpufft bei stärkerem Erhitzen (ST., K.).

Benzolseleninsäureanhydrid $C_{12}H_{10}O_3Se_2 = C_6H_5 \cdot SeO \cdot O \cdot SeO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolseleninsäure beim Erhitzen auf 130° (DOUGHTY, *Am.* **41**, 336). — F: 164°. Sublimiert bei ca. 130°. Zersetzt sich bei 200°. Geht an der Luft unter Aufnahme von Wasser wieder in Benzolseleninsäure über.

1-Methyl-benzol-seleninsäure-(1¹), Toluol-seleninsäure-(1¹), Toluol-ω-seleninsäure (in der Original-Literatur „benzylselenige Säure" genannt) $C_7H_8O_2Se = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SeO_2H$. *B.* Beim Oxydieren von Dibenzyldiselenid (Bd. VI, S. 470) mit starker Salpetersäure in gelinder Wärme (JACKSON, *A.* **179**, 13). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 85°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $AgC_7H_7O_2Se$. Haarförmige Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Bariumsalz. Sehr löslich in Wasser. — Bleisalz. Unlösliches Pulver.

Benzolselenonsäure $C_6H_6O_3Se = C_6H_5 \cdot SeO_3H$. *B.* Aus Benzol und Selensäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluß oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 110° (DOUGHTY, *Am.* **41**, 329). Man leitet in die wäßr. Suspension von Diphenyldiselenid (Bd. VI, S. 346) bei 50° Chlor ein; man versetzt die filtrierte Lösung mit Ag_2O, filtriert vom Silberchlorid und unveränderten Silberoxyd, engt das Filtrat bei Zimmertemperatur im Vakuum ein und zerlegt das hierbei auskrystallisierende Silbersalz durch H_2S (STOECKER, KRAFFT, *B.* **39**, 2200). — Nadeln vom Schmelzpunkt 142° (D.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol (D.). — Verpufft bei 180—190° unter Bildung von Diphenyldiselenid, Diphenylselenid und Se (ST., K.; vgl. D.). Wird von starker Salzsäure unter Entwicklung von Chlor in Benzolseleninsäure übergeführt (D.). Bildet bei der Einw. von reduzierenden Agenzien, wie H_2S, SO_2 oder Zn + HCl, Selenophenol (Bd. VI, S. 345) (D.). — $Cu(C_6H_5O_3Se)_2$. Blauer Niederschlag (ST., K.). — $AgC_6H_5O_3Se$. Leicht verpuffende, weiße Krystalle (ST., K.). — $Ba(C_6H_5O_3Se)_2$. Blättchen (aus Wasser) (ST., K.). — $Ba(C_6H_5O_3Se)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus sehr konzentrierter, heißer Lösung) (D.). — $Ba(C_6H_5O_3Se)_2 + 3H_2O$. Platten (aus mäßig konzentrierter, kalter Lösung) (D.). — $Cd(C_6H_5O_3Se)_2$. Niederschlag (ST., K.).

VIII. Tellurinsäuren und Telluronsäuren.

Vgl. dazu **Bis-[4-methoxy-phenyl]-ditellurtrisulfid (?)** $C_{14}H_{14}O_2S_3Te_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(:S)]_2S$ (?), **Bis-[4-äthoxy-phenyl]-ditellurtrisulfid (?)** $C_{16}H_{18}O_2S_3Te_2 = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(:S)]_2S$ (?) und **Bis-[4-äthoxy-phenyl]-ditellurpentasulfid (?)** $C_{16}H_{18}O_2S_5Te_2 = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(:S)_2]_2S$ (?) Bd. VI, S. 870.

Register für den elften Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

D.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- *siehe auch* *Bis-*

E.

F.

G.

H.

I.

J.

Di-* *siehe auch* *Bis-

N.

O.

P.

R.

S.

T.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

Zu Band I.

Seite 26 Zeile 4 v. u. statt: „$CH_3 \cdot C{<}^{N \cdot C_6H_5}_{O \cdot CH_3}$“ setze: „$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup NH \cdot C_6H_5 \\ - O \cdot CH_3 \\ \diagdown O \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$“.

„ 26 „ 3 v. u. statt: „$CH_3 \cdot C{<}^{N \cdot C_6H_5}_{Cl}$“ setze: „$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup NH \cdot C_6H_5 \\ - Cl \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$“.

„ 80 „ 21 u. 22 v. u. streiche: „Aus dem Delamater .... *A. ch.* [5] **8**, 566)“.

„ 118 „ 24 v. o. statt: „*J. pr.*“ lies: „*J.*“

„ 141 „ 20 v. u. statt: „*C.* **1901** II“ lies: „*C.* **1901** I“.

„ 144 „ 22 v. u. statt: „$C_6H_9Cl_3$“ lies: „$C_6H_{11}Cl_3$“.

„ 158 „ 17 v. o. statt: „Kp: 78⁰“ lies: „Kp: 70⁰“.

„ 225 „ 4 v. u. statt: „WARREN DE LA RUE“ lies: „WARREN“.

„ 333 „ 28 v. u. statt: „Dithiophosphorsäuretrimethylester“ lies: „Dithiophosphorsäuretriäthylester“.

„ 420 „ 12 u. 13 v. o. statt: „Na-Äthylat“ lies: „Natrium“.

„ 565 „ 6 v. u. statt: „4343“ lies: „4337“.

„ 583 zwischen Zeile 4 und 3 v. u. schalte ein: „**Diaminomethan, Methylendiamin** $CH_6N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Vgl. hierzu Bd. IV, S. 230“.

„ 673 Zeile 5 v. u. statt: „$C_{10}H_{20}O$“ lies: „$C_{10}H_{20}O_2$“.

„ 725 „ 27 v. u. statt: „*Bl.* [4] **2**, 828“ lies: „*Bl.* [4] **3**, 828“.

„ 748 „ 14 v. u. statt: „***2-Methylal-undecen-(1)***“ lies: „***2-Methylal-decen-(1)***“.

„ 759 „ 12 v. o. statt: „*A.* **110**, 3323“ lies: „*A.* **110**, 316“.

„ 805 „ 14 v. o. statt: „etwa 107—108“ lies: „etwa —107⁰ bis —108⁰.

„ 829 „ 23 und 33 v. u. statt: „Kp_{227}“ lies: „Kp_{727}“.

„ 832 „ 20 v. u. statt: „Kp“ lies: „Kp_{20}“.

„ 936 Textzeile 7 v. u. Die Konfigurationsformel der Rhamnoheptose muß lauten:

$$\text{„}CH_3 \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} \quad \overset{H}{\underset{OH}{C}} \quad \overset{H}{\underset{OH}{C}} \quad \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot CH(OH) \cdot CHO\text{“.}$$

„ 937 Zeile 14 v. u. Die Konfigurationsformel der Rhamnooctose muß lauten:

$$\text{„}CH_3 \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO\text{“}$$

„ 967 Spalte 2, zwischen Zeile 3 und 2 v. u. schalte ein: „—decen 748“. Spalte 3 streiche: „(Methylal)-undecen 748“.

„ 978 „ 2 nach: „(Tetramethyl)-hexandioldial 857“ schalte ein: „—hexandion 800“; bei: „(Tetramethyl)-hexanon“ streiche: „800“.

„ 982, bei (Verbindung) $C_{10}H_{20}O$ statt: „673, 712“ lies: „712“; hinter „(Verbindung) $C_{10}H_{20}O$“ schalte ein: „—$C_{10}H_{20}O_2$ 673“.

Zu Band II.

Seite 15 Zeile 6 v. u. statt: „$Sr(CHO_2)_2 + H_2O$" lies: „$Sr(CHO_2)_2 + 2H_2O$".
„ 28 „ 22 v u. nach „$CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$" schalte ein: „+ HCl".
„ 28 „ 15 v. u. statt: „Syst. No. 2041" lies: „Syst. No. 2009".
„ 47 „ 16 v. u. vor: „RAMMELSBERG" schalte ein: „TROOST, HAUTEFEUILLE, *C. r.* **66**, 737"; statt: „*A.* **63**" lies: „*A.* **64**".
„ 114 „ 8 v. u. statt: „$HO \cdot Al(CHO)(C_2H_3O_2)$" lies: „$HO \cdot Al(CHO_2)(C_2H_3O_2)$".
„ 138 „ 1 v. o. statt: „**Acetat des 2-Methyl-buten-(1)-ols-(4)**" lies: „**Acetat des 2-Methyl-buten-(2)-ols-(4)**".
„ 282 „ 17 v. o. statt: „SEUBER" lies: „SENTER".
„ 374 „ 27 v. o. statt: „139" lies: „1379".
„ 377 „ 7 v. u. statt: „durch elektrische" lies: „und Wasserstoff unter dem Einfluß elektrischer".
„ 395 „ 2 v. u. statt: „BERGEN" lies: „BOYEN".
„ 467 „ 14 und 34 v. o. statt: „[2] **41**" lies: „[3] **41**".

Zu Band III.

Seite 16 Zeile 19 v. u. statt: „3567" setze: „1756".
„ 78 „ 8 v. o. statt: „1628" lies: „1628c".
„ 204 „ 9—6 v. u. statt: „Aromatische Orthodiamine ..... z. B. entsteht aus" setze: „CS_2 liefert mit".
„ 204 „ 2 v. u. nach „31)." schalte ein: „Mit o-Amino-benzylamin bildet sich die Verbindung $C_6H_4{<}{NH \cdot CS \atop CH_2 \cdot NH}$ (Syst. No. 3567) (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 128)."
„ 589 „ 1 v. o.: Die Konfigurationsformel der Rhamnooctonsäure muß lauten:

$$„CH_3 \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H“.$$

Zu Band IV.

Seite 5 Zeile 16—18 v. o. statt: „Alkohol; man entzieht das gebildete Amid dem Niederschlage durch Auskochen mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol" lies: „Äther; das feste Reaktionsprodukt wurde mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol ausgezogen und aus siedendem, etwas Alkohol enthaltendem Benzol umkrystallisiert".
„ 423 zwischen Zeile 10 und 9 v. u. schalte ein: „Bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-arginin $C_{18}H_{16}O_{14}N_{10} = C_6H_{12}O_2N_4[C_6H_2(NO_2)_3]_2$ s. unter den Derivaten des 2.4.6-Trinitro-anilins (Syst. No. 1671)".

Zu Band V.

Seite 138 Zeile 17 v. u. statt: „*Soc.* **81**" lies: „*Soc.* **89**".
„ 301 „ 24 v. u. statt: „Anilin" lies: „Anilinhydrochlorid".
„ 322 „ 30 v. o. statt: „Wasserdampf" lies: „Wasserstoff".
„ 504 „ 15 v. o. statt: „Disulfonsäure" lies: „Sulfonsäure".

Zu Band VI.

Seite 137 Zeile 26—23 v. u. Der Passus über $Ti(O \cdot C_6H_5)_4 + HCl$ ist zu ersetzen durch die Worte: „$Ti(O \cdot C_6H_5)_4$ und $Ti(O \cdot C_6H_5)_4 + HCl$ s. S. 183".
„ 1199 „ 3 v. o. nach: „Lösung" füge hinzu: „unter Mitwirkung von Luft".

Zu Band VII.

Seite 135 Zeile 13 v. u. statt: „1750" lies: „1550".
„ 196 „ 30 v. o. statt: „Anilin" lies: „salzsaurem Anilin".
„ 234 „ 15 v. o. statt: „110°" lies: „190—200°".
„ 402 „ 2 v. o. statt: „*B.* **33**" lies: „*B.* **22**".

Seite 491 Am Schluß der Seite trage nach: „**10-Acetimino-9-äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Äthyl-anthron-acetimid** bezw. **10-Acetamino-9-äthyl-anthracen** $C_{18}H_{17}ON$ = $C_6H_4<\frac{CH(C_2H_5)}{C(:N\cdot CO\cdot CH_3)}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\{\begin{matrix}C(C_2H_5)\\C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\end{matrix}\}C_6H_4$. *B.* Aus 10-Nitro-9-äthyl-anthracen durch Reduktion mit Zinkstaub, Eisessig und Essigsäureanhydrid (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 174). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 259—260°. Die verd. alkoh. Lösung fluoresciert blau."

„ 633 Zeile 8 v. o. nach: „3.6-Dichlor-2.5-dianilino-chinon" schalte ein: „(Syst. No. 1874)".
„ „ 9 v. o. streiche: „(Syst. No. 1874)".
„ 780 „ 14 v. u. nach: „mit Anilin" schalte ein: „bei Luftzutritt".
„ 783 „ 33 v. o. statt: „Syst. No. 1578" lies: „Syst. No. 1579".
„ 788 „ 14 v. u. statt: „4.8-Dichlor-" lies: „5.8-Dichlor-".

Zu Band VIII.

Seite 104 Zeile 26 v. u. statt: „2-" lies: „*α*-".
„ 346 zwischen Zeile 28 und 29 v. o. schalte ein: „**Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid** $C_{28}H_{14}O_4S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2S$ sowie das entsprechende Sulfoxyd und Sulfon s. bei Anthrachinon-sulfonsäure-(2), Bd. XI, S. 338".

Zu Band IX.

Seite 191 Zeile 7 v. u. statt: „Phenylisocyanat" lies: „Phenylisothiocyanat".
„ 225 „ 21 v. o. statt: „Harnsäure" lies: „Hippursäure".
„ 301 „ 8 v. u. statt: „862" lies: „662".
„ 625 „ 13 v. u. statt: „Kp: 277—279°" lies: „Kp_{721}: 277—279°".
„ 745 „ 4 v. u. statt: „180" lies: „150".
„ 836 „ 1 v. u. statt: „3567" setze: „1756".
„ 837 „ 9 v. u. statt: „3567" setze: „1756".
„ 847 „ 22 v. u. statt: „3567" setze: „1766".

Zu Band X.

Seite 674 Zeile 20 v. o. statt: „*A.* **147**" lies: „*C. r.* **147**".
„ 757 zwischen Zeile 11 und 12 v. o. schalte ein: „**ms-Nitro-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)** bezw. **3-Oxy-3-[α-nitro-benzyl]-phthalid** $C_{15}H_{11}O_5N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4<\frac{C(OH)\cdot CH(NO_2)\cdot C_6H_5}{CO}>O$. Das Natriumsalz $Na_2C_{15}H_9O_5N + 2^1/_2H_2O$ s. bei Benzalphthalid" (Syst. No. 2468).
„ 863 zwischen Zeile 7 und 8 v. o. schalte ein: „**Benzoylessigsäure-o-[carbonsäure-methylamid]** bezw. **1-Oxy-3-oxo-2-methyl-1-carboxymethyl-isoindolin, 3-Oxy-2-methyl-phthalimidin-essigsäure-(3)** $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. nebenstehende Formel. [Formel: C_6H_4-Ring mit CO, $N\cdot CH_3$, C(HO)($CH_2\cdot CO_2H$)] *B.* Durch Auflösen von Phthalylessigsäure (Syst. No. 2619) in eiskalter 33%iger Methylaminlösung und Fällen der Lösung mit Salzsäure bei 0° (GABRIEL, *B.* **18**, 2452). — Krystallpulver. F: 145° (Zers.); löslich in Alkalien (G.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam + Natronlauge entsteht 2-Methyl-phthalimidin-essigsäure-(3) (Syst. No. 3366) (GABRIEL, GIEBE, *B.* **29**, 2524). Wird durch konz. Schwefelsäure in 2-Methyl-3-carboxymethylen-phthalimidin (Syst. No. 3366) übergeführt (G.)."